

Henrique Perin Martins

Estrutura Eletrônica da Perovskita Dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Universidade Federal do Paraná – UFPR

Setor de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

Curitiba

Fevereiro de 2014

M386e

Martins, Henrique Perin

Estrutura Eletrônica da Perovskita Dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

/ Henrique Perin Martins. – Curitiba, 2014.

104f. : il. [algumas color.], tab., graf.

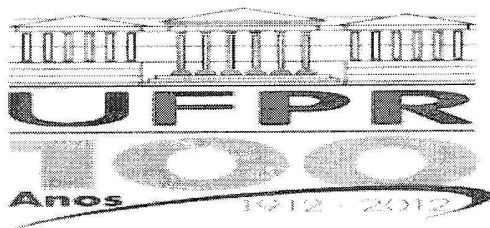
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física.

Orientador: Miguel Abbate

Bibliografia: p. 91-98.

1. Perovskita - Estrutura eletrônica. 2. Espectroscopia de raio X.
I. Abbate, Miguel. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 530.41



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno HENRIQUE PERIN MARTINS, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: ESTRUTURA ELETRÔNICA DA PEROVSKITA DUPLA $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Curitiba, 27 de fevereiro de 2014.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Miguel Abbate
(UFPR)

Prof. Dr. Marlus Koehler
(UFPR)

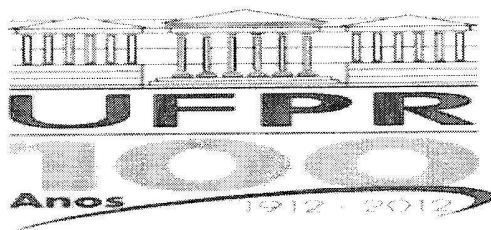
Prof. Dr. Abner de Siervo
(UNICAMP)

Assinatura

MIGUEL ABBATE

[Assinatura]

[Assinatura]



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418

E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DA PEROVSKITA DUPLA $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

ALUNO

HENRIQUE PERIN MARTINS

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 27 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora

Assinatura

Conceito

Prof. Dr. Miguel Abbate
(UFPR)

MIGUEL ABBATE

A

Prof. Dr. Marlus Koehler
(UFPR)

[Assinatura]

+

Prof. Dr. Abner de Siervo
(UNICAMP)

[Assinatura]

A

Dedico este trabalho aos meus pais: Iracema e André.

Agradecimentos

Aos meus pais pelos valores e caráter repassados a mim, pelas incontáveis oportunidades proporcionadas ou facilitadas por eles, e pela confiança depositada em mim quanto a qualquer decisão da minha parte. Isso me permitiu ser curioso sem medo do erro.

A Miguel Abbate e a Rodrigo J. O. Mossanek pela orientação e ensinamentos, e pela paciência e confiança que sempre demonstraram.

Aos professores Márcia Rieper, Maria del Pilar Carneiro, Neide K. Kuromoto e Cyro K. Saul por todo o apoio e direcionamento. Aos professores Abner de Siervo, Ismael Graff, Márcio H. F. Bettega e Marlus Koehler pela participação nas bancas de pré-defesa e defesa, e pelas alterações sugeridas.

À Pink e à Nina pelos mais de 14 anos de companhia, sempre tornando os dias mais alegres.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram ou auxiliaram no desenvolvimento desta dissertação.

“A likely story – and probably true.”

Groucho Marx

Resumo

A estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi estudada utilizando técnicas de espectroscopia, como fotoemissão de nível interno e de banda de valência (XPS), e fotoabsorção de raios X (XAS). Os métodos teóricos empregados na interpretação dos resultados experimentais foram: cálculo de estrutura de bandas, de multipletos atômicos e de modelo de cluster. Este composto é um meio-metal (*half-metal*) ferrimagnético e há um grande interesse em seu estudo em virtude de apresentar magnetorresistência de tunelamento a alta temperatura ($T_C \approx 415$ K). Além disso, sua estrutura eletrônica não foi elucidada na literatura. O cálculo de estrutura de bandas indicou a forte covalência das ligações entre o oxigênio e os metais de transição, especialmente no caso do Mo 4d. Além disso, também apontou a importância dos efeitos de campo cristalino e troca intra-atômica na estrutura eletrônica do composto. Há uma grande variedade de estudos quanto às valências dos íons de Fe e Mo no composto, mas ainda não houve um consenso. A fotoabsorção de raios X nos níveis de Fe 2p, Mo 2p_{3/2} e O 1s combinadas com o cálculo de multipletos atômicos possibilitou a determinação definitiva dos estados de valência dos metais como Fe³⁺ e Mo⁵⁺. A partir desse resultado foi possível a utilização do modelo de cluster para interpretar os espectros de fotoemissão de nível interno de Fe 2p e Mo 3p. O modelo de cluster utilizado é uma ideia original deste trabalho, e é baseado em um Hamiltoniano modelo do tipo *p-d*. A reprodução dos resultados da fotoemissão de nível interno levou a conclusões sobre a origem de todas suas estruturas e ao entendimento de como o composto reage à presença do buraco deixado pelo fotoelétron no nível interno. O estudo das contribuições dos metais de transição em torno do nível de Fermi é essencial para o entendimento do caráter de meio-metal do material, especialmente o papel dos estados de Mo 4d na banda de valência. A fotoemissão da banda de valência pôde ser reproduzida por meio de cálculo de estrutura de bandas, o qual assinalou a presença de apenas estados de Fe e Mo t_{2g↓} cruzando o nível de Fermi, o que explica o caráter meio-metálico do composto. A técnica de mínimo de Cooper utilizada por diversos autores para avaliar a contribuição dos estados de Mo 4d apresenta problemas fundamentais. As energias utilizadas são baixas, o que torna as medidas muito sensíveis à superfície. Em segundo lugar, as energias utilizadas variam em até 100%, o que introduz uma grande diferença na seção de choque de fotoionização dos elementos. Nesse trabalho, a técnica de fotoemissão ressonante no nível de Mo 2p_{3/2} permitiu uma determinação direta da contribuição de Mo 4d na banda de valência. Devido às altas energias utilizadas nesta técnica, os resultados são pouco sensíveis à superfície do composto. Além disso, as energias variam em menos de 1%, removendo o problema da variação na seção de choque de fotoionização. Esse estudo revelou a presença certa de estados Mo 4d na energia de Fermi e também fortemente misturados com estados de O 2p a mais altas energias.

Palavras-chave: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Estrutura eletrônica. Espectroscopia. Cálculo de estrutura de bandas. Multipletos atômicos. Modelo de cluster.

Abstract

The electronic structure of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ was studied using spectroscopy techniques, such as core level and valence band X-ray photoemission (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). Three theoretical methods were used to interpret the experimental results: band structure calculations, atomic multiplet calculations and cluster model. This compound is a half-metal and presents ferrimagnetism, and the interest in its study is based on the presence of high-temperature tunneling magnetoresistance ($T_C \approx 415$ K). Moreover, its electronic structure is not well understood in the literature. The band structure calculations indicated a strong covalence effect between the oxygen and transition metal states, specially in the Mo $4d$ case. Furthermore, the calculations indicated a relatively strong presence of both crystal field and intratomic exchange effects for each metal ion. While there are a wide variety of studies on the valence states of Fe and Mo, no consensus has been reached in the literature. In this work, the Fe $2p$ and Mo $p_{3/2}$ X-ray absorption edges were combined with atomic multiplet calculations. These comparisons enabled a definitive determination of the valence states as Fe^{3+} and Mo^{5+} . Using these results, cluster model calculations were carried out. The cluster model used in this work is specially suited for double perovskites, and it is based on a model Hamiltonian of p-d type. Due to the highly complex calculations involved in these type of calculations, the model was partially implemented in a computer software. The core level photoemission results were successfully reproduced using the cluster model, and all its structures' origins were entirely explained. The source of the compound's half-metallicity is still a subject of controversy. The study of the transition metal contributions around the Fermi level is essential to its understanding, specially the role of the Mo $4d$ states in the valence band. The valence band photoemission was understood in terms of band structure calculations, which pointed out the presence of only Fe and Mo $t_{2g\downarrow}$ crossing the Fermi level. This explains the half-metallic character of the compound. To further understand the role of the Mo $4d$ states in the valence band, it is important to know where they contribute. The Cooper minimum technique was used by a variety of authors to access the Mo $4d$ contribution, but this technique presents a bunch of fundamental problems. First of all, the photon energies used in this method are low, which results in a strong surface sensitivity. Secondly, there is a high variation in the photon energies, which introduce differences in the photoionization cross sections between the obtained spectra, making this technique very unreliable. In this work, high energy resonant photoemission technique was employed. The high energies guarantee bulk-sensitive results, and their variation is less than 1%, which translates to almost equal photoionization cross sections between the experiments. This study revealed experimentally the presence of Mo $4d$ states crossing the Fermi level, and a strong hybridization between Mo $4d$ and O $2p$ states at higher energies.

Keywords: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Electronic structure. Spectroscopy. Band structure calculations. Atomic multiplets. Cluster model.

Lista de ilustrações

Figura I – Tabela periódica com destaque aos metais de transição relevantes em óxidos de metal de transição.	17
Figura 1.1 – Estrutura cristalina da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os octaedros de FeO_6 e MoO_6 se alternam ao longo das três direções, com os íons de estrôncio (cor verde) localizados na região intersticial.	20
Figura 1.2 – Parâmetros de rede e volume da cela unitária da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ em função da temperatura. Adaptado de CHMAISSEM et al.	21
Figura 1.3 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura e campo magnético de amostras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ na forma de cristal único e policristal.	22
Figura 1.4 – Magnetorresistência e curvas de magnetização para amostras policristalinas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Adaptado de KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA.	23
Figura 1.5 – Representação do processo da magnetorresistência de tunelamento, indicando a mudança na barreira de potencial Δ_{SP} entre dois grãos microcristalinos ao aplicar um campo magnético na amostra. Essa diminuição possibilita o tunelamento do elétron.	23
Figura 2.1 – Diversas amostras em um porta amostra, fixadas com fita de carbono. As amostras têm em torno de 10 mm de diâmetro. A amostra de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ está indicada pela flecha. Fotografia realizada pelo autor.	29
Figura 3.1 – Diagrama do processo de fotoemissão, tanto de nível interno quanto de banda de valência.	31
Figura 3.2 – Diagrama dos possíveis decaimentos após a fotoabsorção de raios X.	34
Figura 3.3 – Porcentagem de decaimentos por fluorescência <i>versus</i> decaimento Auger em função da energia de ligação do nível 1s. Adaptada de Groot e Kotani (2008).	35
Figura 3.4 – Esquema dos processos direto e indireto que ocorrem na fotoemissão ressonante no caso da fotoemissão da banda de valência.	36
Figura 4.1 – Esquema geral das partes que compõem um síncrotron. O feixe de luz emitido em cada seção do anel é direcionado para as linhas de luz, cada uma com uma óptica específica para cada tipo de experimento.	38
Figura 4.2 – Esquema do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron indicando a maioria de suas estruturas e com os nomes das linhas de luz disponíveis.	39
Figura 5.1 – Divisão da cela unitária em (A) esferas atômicas sem sobreposição e (B) região intersticial.	47
Figura 6.1 – Cluster duplo considerado no modelo de cluster, resultante da união dos dois octaedros pelo vértice.	48

Figura 6.2 – Orbitais moleculares resultantes da interação entre estados d do metal de transição e $2p$ do octaedro de oxigênios, onde as cores representam o caráter de cada orbital. Apenas os orbitais com simetria E_g e T_{2g} resultam da interação M d -O $2p$	49
Figura 6.3 – Esquema dos orbitais atômicos que dão origem aos orbitais moleculares ligantes de simetria E_g e T_{2g}	50
Figura 6.4 – Desdobramento dos níveis d dos metais de transição devido ao campo cristalino.	50
Figura 6.5 – Exemplo visual de como a expansão do estado fundamental de um sistema $d^5:d^1$ é realizada.	55
Figura 6.6 – Espectro de fotoemissão de nível interno de Ni $2p_{3/2}$ de NiO, adaptado de Mossaneck et al. (2011).	57
Figura 7.1 – Cálculo de multipletos para um íon de ferro de valência Fe^{3+} ($3d^5$). Cada parte do gráfico mostra o efeito de cada uma das contribuições dos termos de multipletto do Hamiltoniano. Para melhor visualização, as intensidades foram multiplicadas por 1, 2, 2 e 4, respectivamente. . .	60
Figura 7.2 – Cálculo de multipletos para um íon Fe^{3+} supondo dois valores de desdobramento de campo cristalino $10Dq$: 3,0 e 3,2 eV. A diferença do <i>branching ratio</i> entre os dois permite inferir o estado de spin de cada configuração eletrônica.	61
Figura 7.3 – Espectros de fotoabsorção de raios X do nível de Fe $2p$ de diversos compostos baseados em ferro. Devido à diferença entre os <i>branching ratios</i> , apenas a pirita (FeS_2) apresenta configuração <i>low-spin</i> . Retirado de Thole e Laan (1988).	62
Figura 8.1 – Densidade de estados da dupla perovskita em função da energia. Apenas as bandas de Fe $3d$, Mo $4d$, O $2p$ e Sr $4d$ contribuem nessa faixa de energia. Todas as contribuições estão divididas em spin majoritário (spin <i>up</i>) e minoritário (spin <i>down</i>). A densidade parcial dos átomos O_a e O_b foram pesadas e somadas.	67
Figura 9.1 – Comparação do espectro de fotoabsorção de raios X do nível de Fe $2p$ com os cálculos de multipletos assumindo três possíveis configurações iônicas: Fe^{3+} , Fe^{4+} e Fe^{5+} . As principais estruturas do espectro são assinaladas de A a E. As curvas tracejadas correspondem ao <i>background</i> calculado a partir do experimento que foi somado aos resultados teóricos. .	70

Figura 9.2 – Comparação do espectro de fotoabsorção de raios X do nível de Mo $2p$ com os cálculos de multipletos assumindo três possíveis configurações iônicas: Mo^{5+} , Mo^{4+} e Mo^{3+} . Apenas a contribuição do nível de Mo $2p_{3/2}$ é mostrada, cujas subestruturas estão assinaladas por A e B. As curvas tracejadas correspondem ao <i>background</i> calculado a partir do experimento que foi somado ao resultado teórico.	72
Figura 9.3 – Comparação do espectro de fotoabsorção de raios X do nível de O $1s$ com os cálculos de multipletos assumindo três possíveis configurações iônicas: $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$, $\text{Fe}^{4+}\text{-Mo}^{4+}$ e $\text{Fe}^{5+}\text{-Mo}^{3+}$. A fim de realizar essa comparação os cálculos foram realizados na presença de um buraco $2p$ não interagente e sem efeito spin-órbita, tal que os estados finais são simplesmente os multipletos d^{n+1}	74
Figura 9.4 – Esquema da estrutura eletrônica das perovskitas SrFeO_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e SrMoO_3 . Apenas as contribuições esquemáticas dos metais de transição são mostradas.	76
Figura 11.1 – Comparação entre o espectro de fotoemissão do nível interno de Fe $2p$ e modelo de cluster. O efeito spin-órbita divide o espectro nas contribuições Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$. As contribuições dominantes dos principais estados finais estão rotulados.	82
Figura 11.2 – Comparação entre o espectro de fotoemissão do nível interno de Mo $3p$ e modelo de cluster. O efeito spin-órbita divide o espectro nas contribuições Mo $3p_{3/2}$ e Mo $3p_{1/2}$. As contribuições dominantes dos principais estados finais estão rotulados.	83
Figura 11.3 – Comparação entre o espectro de fotoemissão da banda de valência (painel superior) e a densidade de estados ocupada (painel inferior), obtido via cálculo de estrutura de bandas. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi. A curva tracejada representa a densidade de estados, enquanto a curva cheia foi obtida ao convolucionar a densidade de estados com funções Gaussianas a fim de simular a resolução experimental da fotoemissão.	85
Figura 12.1 – Comparação entre a fotoemissão ressonante e densidade de estados ocupada de Mo $4d$. O <i>inset</i> indica as energias utilizadas para a fotoemissão. O painel superior apresenta os espectros fora da região de ressonância e na ressonância, enquanto o painel inferior contém a diferença entre os espectros, a qual é comparada à densidade de estados.	87
Figura A.1 – Íon de metal envolvido por cargas pontuais em simetria O_h	101
Figura A.2 – Desdobramento dos níveis d de um metal de transição sob ação de um campo cristalino octaédrico.	103

Lista de tabelas

Tabela 6.1 – Relação entre os parâmetros de Kanamori u , u' e j , parâmetros de Racah A , B e C e as integrais de Slater renormalizadas F_0 , F_2 e F_4 . . .	53
Tabela 8.1 – Posições atômicas (TOMIOKA et al., 2000), orbitais de valência e parâmetros de rede utilizados no cálculo de estrutura de bandas.	65
Tabela 10.1–Valores dos parâmetros utilizados no modelo de cluster, dados em elétron-Volts.	79
Tabela 10.2–Valores das ocupações das principais configurações individuais do ferro e molibdênio e totais, do estado fundamental calculado.	80

Sumário

	Introdução	15
I	Composto	19
	1 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	20
1.1	Propriedades físicas	20
1.1.1	Propriedades estruturais	20
1.1.2	Propriedades elétricas e magnéticas	21
1.2	Histórico	24
1.3	Estrutura eletrônica	24
1.4	Objetivos	25
II	Técnicas Experimentais	27
	2 Amostra	28
	3 Espectroscopia	30
3.1	Espectroscopia de fotoemissão de raios X	30
3.1.1	Técnica e processo	30
3.2	Espectroscopia de fotoabsorção de raios X	33
3.2.1	Técnica e processo	33
3.3	Espectroscopia de fotoemissão ressonante de raios X	36
3.3.1	Técnica e processo	36
	4 Luz síncrotron	38
4.1	LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	39
4.1.1	Linha de luz SXS	40
4.1.2	Linha de luz SGM	40
III	Métodos Teóricos	42
	5 Estrutura de bandas	43
5.1	Teoria do funcional da densidade	43
5.2	Potencial de troca e correlação	45
5.3	WIEN2k	47
	6 Modelo de cluster	48
6.1	Cluster duplo	48

6.2	Notação dos estados de muitas partículas	51
6.3	Hamiltoniano modelo	52
6.4	Método de interação de configurações	54
6.5	Comparação com espectros experimentais	56
7	Cálculo de multipletos	59
7.1	<i>Branching ratio</i> em fotoabsorção de raios X	61
IV	Resultados	64
8	Cálculo de estrutura de bandas	65
8.1	Dados de entrada	65
8.2	Densidade de estados	67
9	Fotoabsorção de raios X	69
9.1	Fotoabsorção do nível de Fe 2 <i>p</i>	69
9.2	Fotoabsorção do nível de Mo 2 <i>p</i>	72
9.3	Fotoabsorção do nível de O 1 <i>s</i>	73
9.4	Conclusões	75
10	Modelo de cluster	77
10.1	Implementação computacional	77
10.2	Estado fundamental	79
11	Fotoemissão de raios X	81
11.1	Fotoemissão do nível interno de Fe 2 <i>p</i>	81
11.2	Fotoemissão do nível interno de Mo 3 <i>p</i>	83
11.3	Fotoemissão da banda de valência	84
12	Fotoemissão ressonante	86
12.1	Fotoemissão ressonante do nível de Mo 2 <i>p</i> _{3/2}	86
	Conclusões	89
	Referências	91
	Apêndices	99
	APÊNDICE A – Origem do 10Dq	100
A.1	Hamiltoniano	100
A.2	Campo cristalino em <i>O_h</i>	101
	APÊNDICE B – Dados curriculares	104
B.1	Participações em eventos	104

Introdução

Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica de materiais é estudada desde o início do século XX com o objetivo de entender suas propriedades físicas, a fim de aplicá-los em tecnologia ou entendê-los pelo ponto de vista fundamental. Um dos primeiros estudos nesse sentido foi realizado na década de 1920 por Drude, Sommerfeld, Bloch, Wilson e outros, com o objetivo de entender o transporte de elétrons em sólidos a partir de um modelo de rede periódica. Isso eventualmente levou ao modelo de bandas para sólidos, que mostrou que a estrutura eletrônica dos elétrons de valência dava origem a compostos metálicos ou isolantes. Caso estes elétrons preenchessem completamente uma banda deixando as outras vazias, haveria um *gap* de energia, tornando o material semicondutor ou isolante. No caso de uma banda semipreenchida, o sólido teria comportamento metálico.

A descrição de bandas para sólidos tem como pilar fundamental a aproximação de elétrons independentes. Cada elétron do sólido está sob ação do potencial periódico dos núcleos e de um potencial efetivo médio de todos os outros elétrons. Apesar desta aproximação, propriedades físicas de muitos materiais foram previstas ou compreendidas por meio deste tipo de modelo. Para outros sistemas, no entanto, esta descrição leva a conclusões errôneas, pois a aproximação de um elétron falha. Elétrons de valência do tipo *d*, por exemplo, dão origem a bandas relativamente localizadas (mais localizadas que bandas *p*, porém menos localizadas que bandas *f*), onde interações elétron-elétron não podem ser ignoradas. Essa correlação eletrônica pode levar à abertura de *gaps* de energia, entre outros efeitos.

Com o passar dos anos, houve um grande interesse em entender alguns fenômenos como transições metal-isolante, a existência dos isolantes de Mott, entre outros. Houve também a descoberta de propriedades exóticas como a supercondutividade de alta temperatura (BEDNORZ; MÜLLER, 1986; DAGOTTO, 1994) e a magnetorresistência colossal (JONKER; Van Santen, 1950; VOLGER, 1954; VIRET; MOLNÁR; COEY, 1999). Isso motivou a uma busca por formas de descrever a origem dessas propriedades incluindo efeitos de

correlação eletrônica, por exemplo.

Um dos métodos mais usados para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Apesar de exata, na prática ela depende de aproximações que muitas vezes impossibilitam a descrição correta de alguns sistemas, especialmente os que necessitam da inclusão de efeitos de correlação eletrônica. Também são utilizados Hamiltonianos modelo, como o modelo de Anderson ([ANDERSON, 1961](#)) e modelo de Hubbard ([HUBBARD, 1963](#)). Esses modelos tiveram e têm obtido muito sucesso na descrição da estrutura eletrônica dos materiais, pois permitem a inclusão de efeitos como multipletos atômicos, correlação eletrônica, etc.

Além disso, devido às melhorias nas técnicas experimentais de espectroscopia como a construção de novas fontes de luz síncrotron, melhorias em equipamentos e avanços tecnológicos no geral, o interesse no estudo da estrutura eletrônica de sólidos cresceu. O aumento do fluxo de fótons em medidas de espectroscopia e melhores resoluções experimentais, por exemplo, permitem a visualização de características ainda não exploradas da estrutura eletrônica de diversos compostos. Com isso, os modelos atuais devem ser continuamente melhorados a fim de explicar os novos resultados.

Uma classe de materiais que foi muito estudada nas últimas décadas é a dos óxidos de metais de transição, que será descrita a seguir.

Óxidos de metais de transição

Os elementos que contêm a camada d incompleta, ou que possam dar origem a um cátion de camada d incompleta, são chamados metais de transição. Em óxidos, entretanto, são usualmente considerados metais de transição os elementos entre Ti e Cu (série $3d$), Zr e Ag (série $4d$), e entre Hf e Au (série $5d$), os quais estão destacados na [Figura I](#).

Há décadas existe um enorme interesse no estudo da estrutura eletrônica de óxidos de metais de transição, pois apresentam uma extensa variedade de propriedades físicas. Quanto a condutividade elétrica, óxidos de metal de transição podem ser bons condutores: ReO_3 ([MATTHEISS, 1972](#)), semicondutores: VO_2 ([MORIN, 1959](#)), ou isolantes: $SrTiO_3$ ([MATTHEISS, 1969](#)). Apresentam caráter paramagnético: $CaVO_3$ ([FUKUSHIMA et al., 1994](#)), ferromagnético: $SrFeO_3$ ([BOCQUET et al., 1992](#)), ou antiferromagnético: NiO ([MORIN, 1954](#)). Além disso, alguns compostos exibem propriedades exóticas, como supercondutividade a alta temperatura: $YBa_2Cu_3O_7$ ([WU et al., 1987](#)) e magnetorresistência colossal: $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ([JIN et al., 1994](#)). Por fim, podem apresentar transições de fase metal-isolante ([IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998](#)) induzidas por pressão: $LaMnO_3$ ([LOA et al., 2001](#)), temperatura: VO_2 ([MORIN, 1959](#)), composição química: $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ ([PEN et al., 1999](#)), e dimensionalidade: $SrRuO_3$ - Sr_2RuO_4 ([MAENO et al., 1994](#)), entre outros.

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026				
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122															boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305															aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80				
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29				
cesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	57-70 *		lutetium 71 Lu 174.97	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	wolfram 74 W 183.84	reuterium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]		
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-102 * *		lawrencium 103 Lr [262]	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [269]	meitnerium 109 Mt [268]	unnilium 110 Uun [271]	ununium 111 Uuu [272]	unbibium 112 Uub [277]	ununseptium 114 Uuq [289]							

Figura I – Tabela periódica com destaque aos metais de transição relevantes em óxidos de metal de transição. Adaptada de *History of the Development of the Periodic Table of Elements*, disponível em http://www.bpc.edu/mathscience/chemistry/history_of_the_periodic_table.html

Esta variedade de propriedades tem como origem a estrutura eletrônica dos compostos nas proximidades do nível de Fermi. Compostos cuja banda de valência é dominada por elétrons do tipo s e p normalmente apresentam bandas delocalizadas e pouco correlacionadas. Por outro lado, elétrons f dão origem a bandas altamente localizadas e fortemente correlacionadas. Os metais de transição estão situados numa região intermediária, pois são sistemas onde seus elétrons de valência d não são delocalizados como elétrons s ou p , porém também não são totalmente localizados como elétrons f . Além disso, quando na forma de óxidos, a contribuição covalente dos oxigênios pode interferir de maneira fundamental na estrutura eletrônica.

Propósito

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo estudar a estrutura eletrônica do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Esse composto apresenta um conjunto de propriedades físicas interessantes, as quais serão introduzidas posteriormente, e alguns aspectos da sua estrutura eletrônica ainda são tema de debate. Por meio das técnicas experimentais de fotoemissão e fotoabsorção de raios X e subsequente interpretação utilizando cálculos teóricos, almeja-se entender a estrutura eletrônica do composto e, com isso, a origem de algumas de suas propriedades. A dissertação foi dividida em quatro partes principais, onde cada uma contém diversos capítulos e seções referentes ao assunto da parte.

A [Parte I](#) faz uma revisão bibliográfica tanto do tipo de sistema estudado, como também especificamente do composto tema da dissertação. As propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do composto são apresentadas, assim como um breve histórico dos

resultados já obtidos e suas interpretações mais recentes.

A [Parte II](#) descreve as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Em primeiro lugar é feita uma breve descrição do processo de síntese da amostra. Em seguida, são apresentados os princípios físicos e processos envolvidos nas técnicas de fotoemissão e fotoabsorção de raios X. Por fim, o uso de luz síncrotron é justificado e as linhas de luz utilizadas para a obtenção dos espectros são apresentadas.

A [Parte III](#) discute os modelos teóricos empregados para interpretar os resultados experimentais. Ela apresenta o cálculo de estrutura de bandas e as aproximações feitas nesse tipo de cálculo, além do pacote computacional usado nesse trabalho. Em seguida, descreve o modelo de cluster para um cluster duplo, o método utilizado para resolvê-lo e faz considerações sobre a comparação entre resultados teóricos e experimentais por meio desse modelo. Por fim, o método utilizado para descrever os espectros de absorção de metais é apresentado.

A [Parte IV](#) apresenta os resultados teóricos e experimentais obtidos sobre a estrutura eletrônica do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Finalmente, são apresentadas as conclusões sobre esse trabalho. O [Apêndice A](#) discute o efeito de um campo cristalino octaédrico em um metal de transição e o [Apêndice B](#) apresenta os dados curriculares.

Parte I

Composto

Nesta parte é apresentado o composto tema desta dissertação: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Suas principais propriedades estruturais, elétricas e magnéticas já conhecidas serão exibidas e brevemente discutidas. Em seguida, é feita uma breve revisão bibliográfica a respeito de sua estrutura eletrônica e de resultados da literatura.

Capítulo 1

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

1.1 Propriedades físicas

1.1.1 Propriedades estruturais

O composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ é uma perovskita dupla ordenada de tipo $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (A é um alcalino-terroso ou terra rara, e B' e B'' são metais de transição), onde os octaedros FeO_6 e MoO_6 se alternam ao longo das três direções, conectando-se pelos vértices, formando uma espécie de tabuleiro de xadrez tridimensional. O cátion Sr^{2+} fica localizado na região intersticial entre os octaedros. Tal estrutura pode ser visualizada na [Figura 1.1](#).

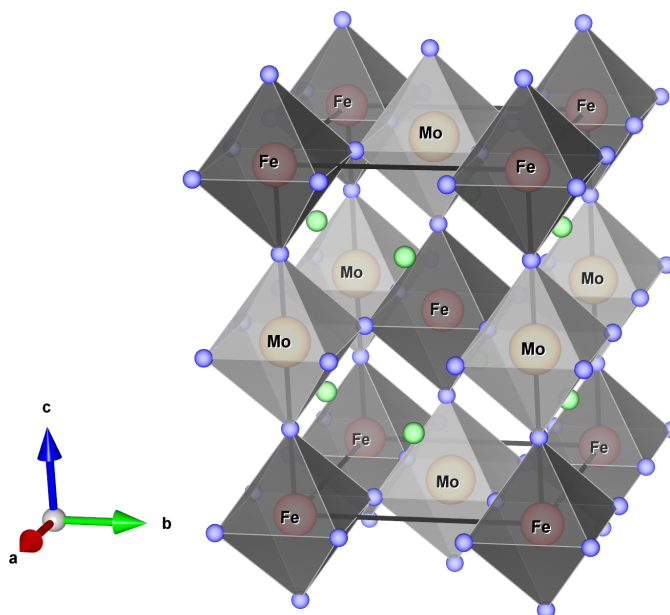


Figura 1.1 – Estrutura cristalina da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os octaedros de FeO_6 e MoO_6 se alternam ao longo das três direções, com os íons de estrôncio (cor verde) localizados na região intersticial.

À temperatura ambiente, a estrutura cristalina do composto é tetragonal. O sistema apresenta uma transição de fase estrutural em função da temperatura (Figura 1.2), passando da fase cúbica: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (PATTERSON; MOELLER; WARD, 1963) para a tetragonal: $\text{I4}/\text{mmm}$ (GALASSO; DOUGLAS; KASPER, 1966) em temperaturas menores que 410 K, o que faz com que os octaedros rotacionem em torno do eixo c em um ângulo de $\sim 5,6^\circ$ (CHMAISSEM et al., 2000).

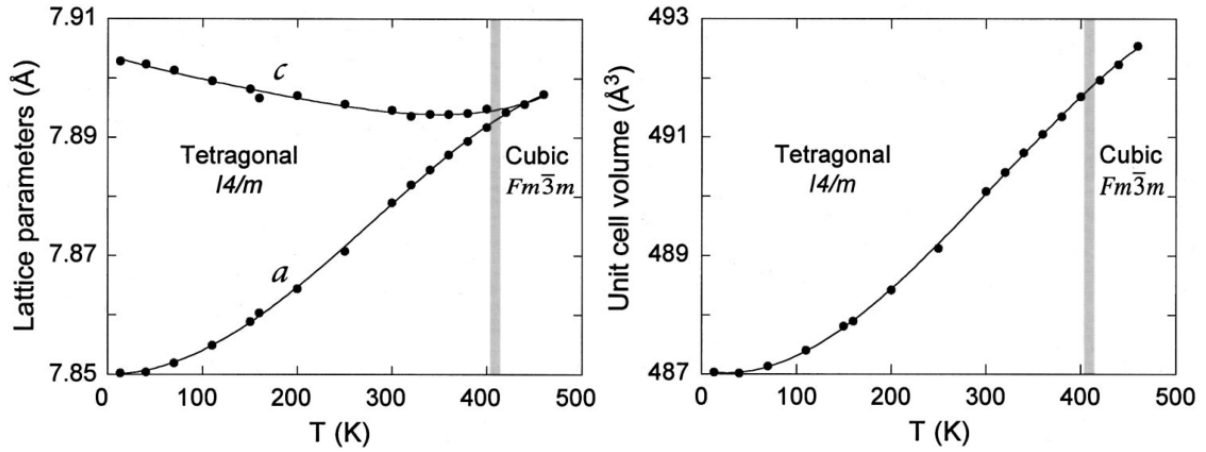


Figura 1.2 – (esquerda) Parâmetros de rede e (direita) volume da cela unitária da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ em função da temperatura. Há uma transição de fase estrutural por volta de 400 K, de uma fase cúbica ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) para tetragonal ($\text{I4}/\text{mmm}$) por resfriamento. Adaptado de CHMAISSEM et al..

1.1.2 Propriedades elétricas e magnéticas

A curva de resistividade ρ em função da temperatura e campo magnético aplicado para amostras mono e policristalinas é apresentada na Figura 1.3. No caso do monocristal (Figura 1.3(a)), percebe-se um comportamento metálico ($d\rho/dT > 0$) em toda a faixa de temperatura e uma pequena queda na resistividade quando o campo magnético é aplicado a temperaturas menores que 150 K. Para a amostra policristalina (Figura 1.3(b)) sem campo magnético aplicado, a resistividade aumenta gradualmente com a diminuição da temperatura, mas não diverge para baixas temperaturas. Mesmo assim, o valor da resistividade a baixas temperaturas é relativamente alto para um metal. Isso indica que a resistência da amostra policristalina é dominada por efeitos das fronteiras dos grãos da amostra (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998). Essa ideia é suportada pela forte dependência do valor da resistência (e da sua dependência com T) com o método de preparação (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998; NIEBIESKIKWIAT; SÁNCHEZ; CANEIRO, 2000) e pela ausência de efeitos relevantes de magnetorresistência na amostra monocristalina, como visto na Figura 1.3(a). Portanto, apesar de cada grão do policristal ter caráter metálico, a condução entre os grãos depende da preparação da amostra.

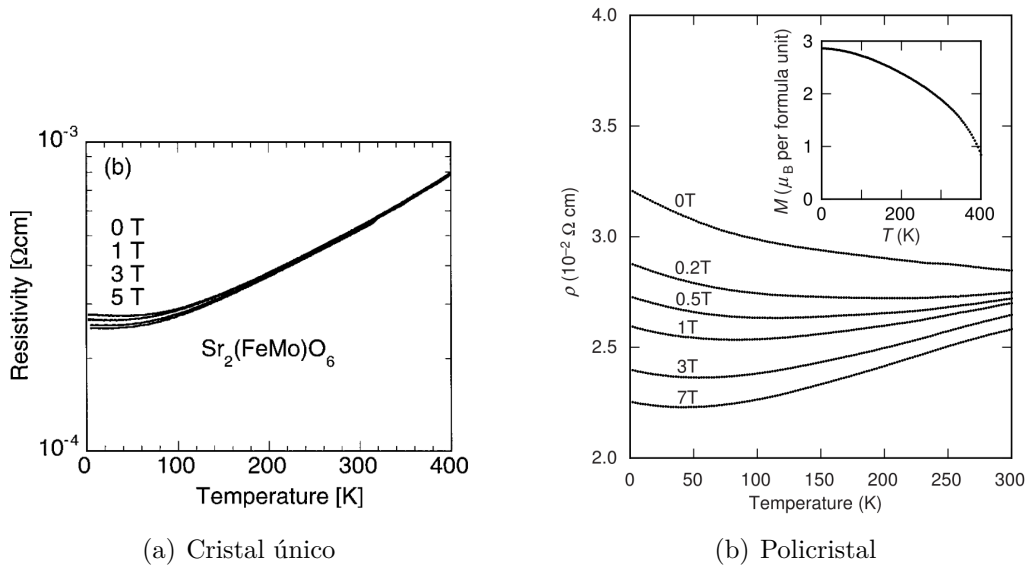


Figura 1.3 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura e campo magnético de amostras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ na forma de (a) cristal único (TOMIOKA et al., 2000) e (b) policristal (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998). O inset de (b) mostra a dependência da magnetização com a temperatura sob um campo magnético de 1 T.

Na Figura 1.4 estão apresentadas as magnetorresistências e curvas de magnetização de amostras policristalinas da dupla perovskita, sendo que as medidas foram feitas a 4,2 K (gráficos à esquerda) e 300 K (gráficos à direita). O composto apresenta uma temperatura de transição de Curie de $T_C \approx 415$ K (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998). Kobayashi, Kimura e Sawada (1998) mostraram que há uma queda brusca na resistência para campos magnéticos baixos numa grande faixa de temperatura, que se estende até a temperatura ambiente.

A magnetorresistência de tunelamento já foi reportada em diversos compostos, como amostras policristalinas de manganitas de valência mista ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) (HWANG et al., 1996) e filmes finos de CrO_2 (HWANG, 1997; HWANG; CHEONG, 1997). Kobayashi, Kimura e Sawada (1998) argumentam que a magnetorresistência a campo baixo da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ tem como origem o tunelamento de um elétron polarizado em spin entre os grãos microcristalinos (cada um com seu próprio domínio magnético). Esse processo é fortemente dependente do ângulo relativo da magnetização dos domínios, o que novamente indica uma dependência nas condições de preparo do composto quanto às suas propriedades. Ao aplicar um campo magnético externo, as magnetizações tendem a se alinhar, o que torna possível a condução do elétron. Esse tipo de efeito só poderia ocorrer se os momentos magnéticos dos sítios de Fe e Mo apresentassem acoplamento ferrimagnético, resultando num momento magnético ideal de $4\mu_B^1$ por fórmula, supondo estados de valência Fe^{3+} - Mo^{5+} . As magnetizações de saturação apresentadas na Figura 1.4,

¹ μ_B é o magneton de Bohr.

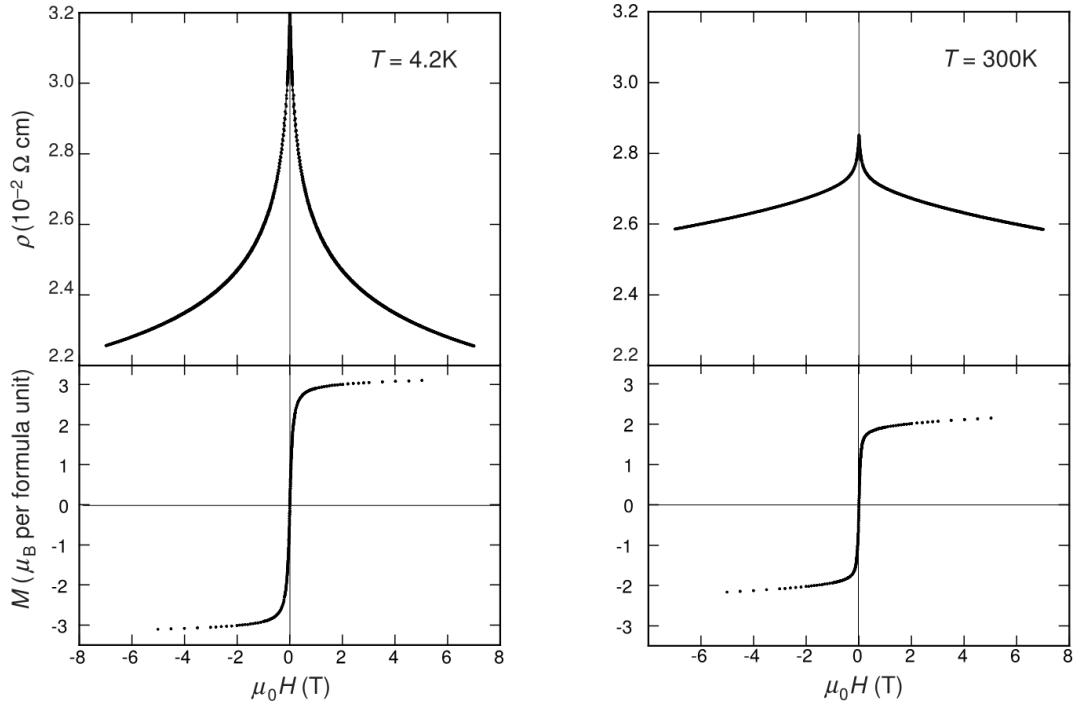


Figura 1.4 – Magnetorresistência (acima) e curvas de magnetização (abaixo) para amostras policristalinas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a 4,2 K (esquerda) e 300 K (direita). Adaptado de [KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA](#).

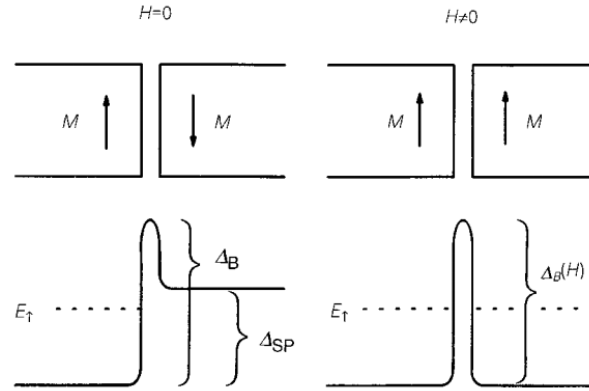


Figura 1.5 – Representação do processo da magnetorresistência de tunelamento, indicando a mudança na barreira de potencial Δ_{SP} entre dois grãos microcristalinos ao aplicar um campo magnético na amostra. Essa diminuição possibilita o tunelamento do elétron.

no entanto, são menores do que esse valor. Essa discrepância decorre da presença de defeitos de antisítios ([OGALE et al., 1999](#); [BALCELLS et al., 2001](#)). Ao sintetizar as amostras, pode ocorrer do íon de Fe ou Mo se fixar na posição cristalográfica do íon de Mo ou Fe, respectivamente. Para cada troca deste tipo ($\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mo}$), há uma diminuição na magnetização total do composto, gerando as discrepâncias entre o valor ideal e o obtido experimentalmente. Assim, é importante que a amostra utilizada apresente uma baixa

concentração destes defeitos.

Um diagrama esquemático do processo de transporte eletrônico no composto (retirado de [Hwang e Cheong \(1997\)](#)) pode ser visto na [Figura 1.5](#). Na esquerda, a campo magnético zero, os grãos apresentam magnetizações em sentidos opostos, por exemplo, o que cria uma barreira de potencial Δ_{SP} que impossibilita o tunelamento do elétron. Ao aplicar um campo, as magnetizações tendem a se alinhar com o campo, e a barreira de potencial diminui, possibilitando o tunelamento e, portanto, a condução no material.

O fato da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ apresentar essa magnetorresistência de tunelamento de campo baixo a temperatura ambiente, aliado com a alta temperatura de Curie T_C , torna esse material um ótimo candidato em aplicações tecnológicas.

1.2 Histórico

Nas últimas décadas houve um aumento considerável na pesquisa de materiais que apresentam magnetorresistência colossal, cuja assinatura é uma queda abrupta na resistividade do material ao aplicar um campo magnético. A descoberta desse efeito na dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ([KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998](#)) foi uma surpresa, pois a maioria dos compostos que apresentavam esse efeito exótico eram manganitas de valência mista ([VIRET; MOLNÁR; COEY, 1999](#)). O interessante da dupla perovskita é a presença do efeito de magnetorresistência colossal para campos magnéticos mais fracos e à temperaturas mais altas do que as manganitas, o que facilita a pesquisa desse efeito e suas aplicações tecnológicas. Esse é um ponto chave quanto ao interesse de se entender a estrutura eletrônica do composto. Além disso, é um composto mais simples para ser estudado a fim de se tentar entender o efeito de magnetorresistência colossal, pois o sistema apresenta essas propriedades sem ser dopado, e sua estrutura aparentemente não influi na existência delas ([SARMA, 2001](#)).

1.3 Estrutura eletrônica

Diversas técnicas espectroscópicas foram utilizadas para estudar a estrutura eletrônica do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os estados ocupados foram acessados por meio de espectroscopia de ultravioleta (UPS) ([MORENO et al., 2002](#)), espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS), tanto com foco na espectroscopia de níveis internos ([MORENO et al., 2001](#); [KIM et al., 2003](#)) quanto da banda de valência ([SAITOH et al., 2002](#); [KIM et al., 2003](#); [SAITOH et al., 2005](#)), e emissão de raios X (XES) ([KUEPPER et al., 2005](#)). As contribuições dos metais de transição na banda de valência foram estudadas por meio de fotoemissão ressonante $\text{Fe } 2p \rightarrow \text{Fe } 3d$ ([KANG et al., 2002](#)) e espectroscopia no mínimo de Cooper de $\text{Mo } 4d$ ([KANG et al., 2002](#); [SAITOH et al., 2002](#); [KIM et al., 2003](#); [NAVARRO et al., 2004](#)). Por fim, as transições

de estados ocupados para desocupados foram mapeadas com medidas de condutividade óptica (TOMIOKA et al., 2000).

Quanto aos estados desocupados, há uma diversidade de estudos de espectroscopia de absorção de raios X (MORENO et al., 2001; MORENO et al., 2002; KIM et al., 2003; HERRERO-MARTÍN et al., 2005; TROLIO et al., 2006). A maioria deles tem como objetivo definir os estados de valência dos íons de Fe e Mo no composto. No entanto, ainda não há consenso na literatura em relação a isso. Diversas técnicas já foram utilizadas para essa determinação, como espectroscopia Mössbauer (LINDÉN et al., 2000; BALCELLS et al., 2001), dicroísmo circular magnético (RAY et al., 2001; BESSE et al., 2002; PARK et al., 2009) e absorção de raios X, além de cálculos teóricos. Os resultados variam entre valências próximas de Fe^{2+} (MARTÍNEZ et al., 2000) ou com pequenas contribuições de Fe^{3+} (KUEPPER et al., 2004; BESSE et al., 2002; KANG et al., 2002; GARCÍA-LANDA et al., 1999), passando por misturas 50%-50% destas duas valências (LINDÉN et al., 2000). A maioria dos trabalhos, no entanto, mostra que o íon de Fe apresenta valência próxima de ou puramente igual a 3+ (TROLIO et al., 2006; KANCHANA et al., 2007). Uma das possíveis causas desse desacordo é a sensibilidade do material com a forma de sintetização (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998; NIEBIESKIKWIAT; SÁNCHEZ; CANEIRO, 2000).

Diversos métodos teóricos foram utilizados na tentativa de descrever a estrutura eletrônico dessa dupla perovskita. Na literatura são encontrados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade dentro de diversas aproximações, como LDA+U (aproximação de densidade local) (SAITOH et al., 2002; KANG et al., 2002), GGA (aproximação do gradiente generalizado) (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998), GGA+U (SANYAL; DAS; SAHA-DASGUPTA, 2009). Além disso, espectros de dicroísmo circular magnético foram interpretados por meio da regra de soma para dicroísmo (KANCHANA et al., 2007). Também foram utilizados métodos que incluem efeitos de muitos corpos, como cálculo de multipletos atômicos (MORENO et al., 2001) e DMFT (teoria dinâmica de campo médio) (SANYAL; DAS; SAHA-DASGUPTA, 2009).

1.4 Objetivos

Um dos principais pontos de desacordo quanto a estrutura eletrônica do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ são os estados de valência dos metais de transição. Essa informação é crucial para o entendimento do transporte no material e permite uma análise cada vez mais exata da sua estrutura eletrônica. Isso leva a um melhor entendimento das propriedades físicas interessantes que o composto apresenta, como a alta temperatura de transição magnética e a presença de magnetorresistência colossal, explicada em termos de tunelamento. Relacionada com os estados de oxidação, a presença do caráter meio-metal no material ainda é pesquisada. Para um bom entendimento da estrutura eletrônica do composto são

necessárias ótimas amostras e ótimas técnicas experimentais que forneçam dados confiáveis.

Essa dissertação tem como objetivo a determinação dos estados de valência dos íons de Fe e Mo na dupla perovskita, e a descrição da estrutura eletrônica do composto na região próxima ao nível de Fermi, especialmente quanto às contribuições eletrônicas dos metais de transição nessa faixa de energia. Para isso, a estrutura eletrônica do composto foi estudada utilizando espectroscopia de fotoemissão, fotoemissão ressonante e de absorção de raios X. Os resultados foram interpretados com cálculo de estrutura de bandas, de multipletos atômicos e com um modelo de cluster para cluster duplo. A determinação dos estados de valência é especialmente importante para a utilização do modelo de cluster, que será usado para interpretar parte dos resultados experimentais.

O modelo de cluster proposto nesse trabalho é uma extensão do modelo de cluster padrão (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998), que além de incluir os efeitos de correlação e de covalência, também leva em conta efeitos específicos para perovskitas duplas, como a possibilidade de flutuações de carga entre os octaedros de Fe e Mo. Esse modelo estendido é uma proposta original desse trabalho. Um programa foi idealizado com o intuito de generalizar o modelo de cluster para qualquer tipo de perovskita, porém ainda está em fase de desenvolvimento e descreve apenas espectros de fotoemissão de nível interno.

Parte II

Técnicas Experimentais

Nesta parte são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação. Serão discutidos o método de síntese da amostra, as vantagens do uso de luz síncrotron e funcionamento básico de um síncrotron, os processos de fotoemissão e fotoabsorção de raios X, bem como as linhas de luz síncrotron utilizadas para obter os espectros experimentais.

Capítulo 2

Amostra

A amostra de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi sintetizada pelo grupo do Professor Fernando D. Prado (Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca - Argentina) a partir do método convencional de reação química no estado sólido. Os reagentes (Fe_2O_3 , SrCO_3 e MoO_3 metálico) foram repetidamente misturados e calcinados em atmosfera de ar a 950°C ao longo de 24 horas. A calcinação decompõe termicamente o carbonato de estrôncio, liberando CO_2 e tendo como produto o óxido de estrôncio (SrO). O pó resultante foi quimicamente reduzido em uma mistura de gases 1% H_2 - Ar a 1050°C por 1 h. O material foi então moído e comprimido na forma de pastilhas, as quais foram sinterizadas em alto vácuo (pressão de aproximadamente 2×10^{-5} mbar) a 1200°C por 12 horas.

A sinterização tem como base a difusão atômica, que ocorre mais rapidamente a altas temperaturas. O objetivo da sinterização é transformar o pó em uma pastilha sólida. No fim do processo, a pastilha é policristalina, ou seja, é formada por inúmeros grãos cristalinos, cada uma com sua orientação cristalina. Isso dá origem às bordas ou fronteiras entre os grãos que são essenciais para a existência do fenômeno de magnetorresistência de tunelamento presente neste material (Capítulo 1).

A amostra final tem forma cilíndrica, com aproximadamente 10 mm de diâmetro (Figura 2.1, flecha preta). Uma análise de difração de raios X confirmou a presença de uma única fase, e o refinamento Rietveld indicou uma estrutura tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) com parâmetros de rede $a = 5,5761 \text{ \AA}$ e $c = 7,9078 \text{ \AA}$, o que está de acordo com resultados conhecidos (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998; CHMAISSEM et al., 2000; NIEBIESKIKWIAT; SÁNCHEZ; CANEIRO, 2000). Estes resultados serão usados posteriormente como dados de entrada do cálculo de estrutura de bandas. A intensidade relativa da reflexão (101) revelou que a concentração de antisítios era menor que 3%. Um antisítio ocorre quando um íon de ferro (molibdênio) se fixa em um sítio de molibdênio (ferro). Isso gera uma mudança na magnetização do material (OGALE et al., 1999; BALCELLS et al., 2001).

Ao realizar os experimentos de espectroscopia, a amostra foi lixada *in situ* repetida-

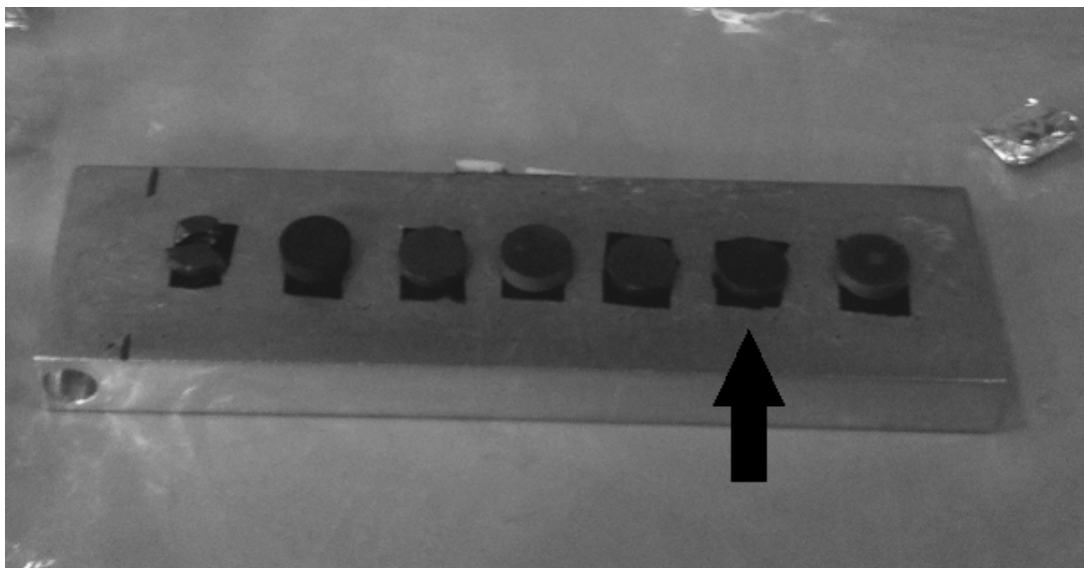


Figura 2.1 – Diversas amostras em um porta amostra, fixadas com fita de carbono. As amostras têm em torno de 10 mm de diâmetro. A amostra de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ está indicada pela flecha. Fotografia realizada pelo autor.

mente com uma lixa de diamante, a fim de remover qualquer contaminação na superfície, como impurezas e oxidação devido à exposição ao ar.

Capítulo 3

Espectroscopia

A espectroscopia de raios X é uma ferramenta poderosa para a investigação da estrutura eletrônica de materiais. Embora algumas informações sobre a estrutura eletrônica possam ser obtidas indiretamente por meio de técnicas convencionais, como medidas do calor específico, condutividade elétrica ou susceptibilidade magnética, a espectroscopia permite acessar diretamente a estrutura eletrônica do sistema.

Por um lado, a espectroscopia de fotoemissão (*XPS - X-ray Photoemission Spectroscopy*) nos permite acessar os estados ocupados do sistema, como níveis internos ou banda de valência. A espectroscopia de fotoabsorção (*XAS - X-ray Absorption Spectroscopy*) concede informações sobre a estrutura eletrônica desocupada. Assim, vê-se que estas duas técnicas complementam uma à outra, fornecendo dados sobre a estrutura eletrônica ocupada e desocupada do sistema.

O desenvolvimento teórico deste capítulo foi fortemente baseado no livro de [Hüfner \(2003\)](#).

3.1 Espectroscopia de fotoemissão de raios X

3.1.1 Técnica e processo

A espectroscopia de fotoemissão (*PES - PhotoEmission Spectroscopy*) é um dos métodos mais importantes para estudar a estrutura eletrônica de estados ocupados, tanto de sólidos, como de líquidos e gases ([HÜFNER, 2003](#)).

A técnica de fotoemissão tem como base o efeito fotoelétrico: a radiação incidente é absorvida por elétrons do material, os quais são ejetados e analisados. As fontes de luz convencionais ou fontes de luz síncrotron podem ser utilizadas, desde que sejam monocromáticas. A energia da radiação utilizada permite classificar a fotoemissão em diversas categorias, como fotoemissão de raios X duros (HXPS), de raios X (XPS), de

ultravioleta (UPS), entre outras. Também pode apresentar usos mais avançados, como a fotoemissão com resolução angular (ARPES) e a fotoemissão ressonante (RPES), que será tratada na [seção 3.3](#).

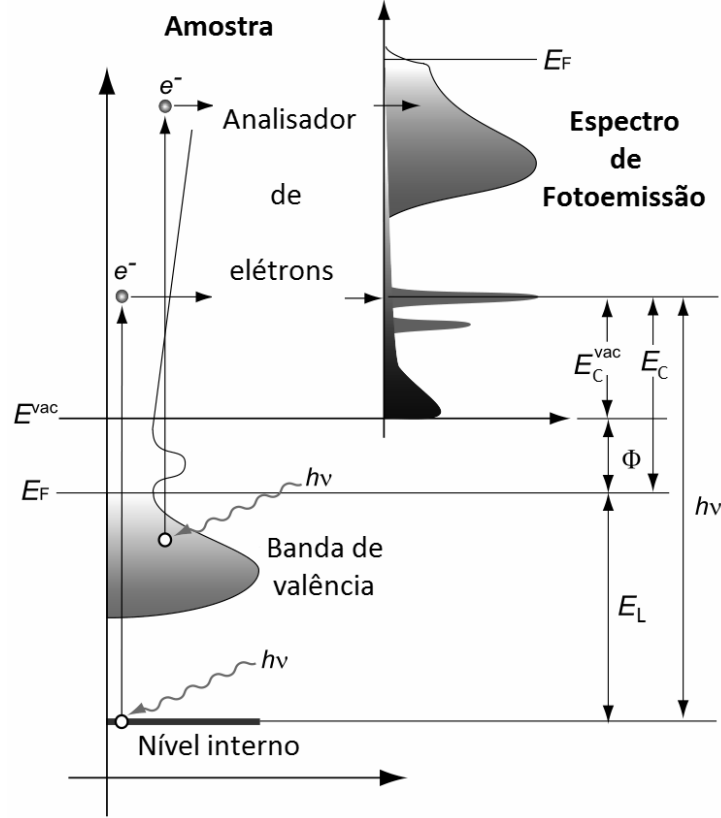


Figura 3.1 – Diagrama do processo de fotoemissão, tanto de nível interno quanto de banda de valência.

O processo de fotoemissão está ilustrado na [Figura 3.1](#). Fótons de energia $h\nu$ incidem sobre uma amostra com estado de valência d^n , são absorvidos e ejetam fotoelétrons originados tanto de níveis internos, como da banda de valência:



onde $\underline{c}d^n$ (\underline{c} denota um buraco no nível interno) e d^{n-1} são estados com $N - 1$ elétrons. Por conservação de energia, a energia cinética do fotoelétron medida a partir da energia de vácuo E^{vac} do material é

$$E_C^{vac} = h\nu - \Phi - E_L, \quad (3.2)$$

onde E_L é a energia de ligação no material medida a partir do nível de Fermi E_F e Φ é a função trabalho da amostra. Num experimento de verdade, no entanto, a energia cinética é medida a partir do nível de Fermi, ou seja, $E_C = E_C^{vac} + \Phi$, tal que

$$E_L = h\nu - E_C. \quad (3.3)$$

Assim, um espectro típico de fotoemissão apresenta a contagem do número de elétrons, ou da fotocorrente, em função da energia da ligação E_L , como pode ser visto na [Figura 3.1](#). O *background* visto a maiores energias de ligação (menor energia cinética) provém de processos inelásticos que ocorrem durante o escape do fotoelétron. A fotocorrente resulta da excitação dos elétrons nos estados iniciais $|\Psi_i\rangle$ para os estados finais $|\Psi_f\rangle$, que por sua vez é proporcional à probabilidade de transição entre estados. Na primeira aproximação de Born, supondo transição dipolar, a probabilidade de transição é dada pela regra de Ouro de Fermi:

$$P(i \rightarrow f) \propto |\langle \Psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (3.4)$$

onde E_i (E_f) é a energia do estado inicial (final) e $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ é parte do operador de dipolo elétrico.

A aproximação mais simples para esse problema é a aproximação de uma partícula para os estados inicial e final do elétron. O estado inicial $|\Psi_i\rangle$ é escrito como um produto do orbital de onde o elétron será ejetado e da função de onda dos $N - 1$ elétrons restantes,

$$|\Psi_i\rangle = |\phi_{i,k}\rangle |\Psi_{i,R}^k, N - 1\rangle, \quad (3.5)$$

onde k denota o elétron mantido no orbital e R os elétrons restantes. Da mesma maneira, o estado final é escrito como o produto da função de onda do elétron fotoemitido e da função de onda dos $N - 1$ elétrons restantes,

$$|\Psi_f\rangle = |\phi_{f,E_C}\rangle |\Psi_{f,R}^k, N - 1\rangle, \quad (3.6)$$

onde E_C é a energia cinética do fotoelétron, tal que o elemento de matriz da [Equação 3.4](#) fica

$$\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_C} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle \langle \Psi_{f,R}^k, N - 1 | \Psi_{i,R}^k, N - 1 \rangle, \quad (3.7)$$

que consiste no produto de um elemento de matriz de um elétron e uma integral de sobreposição de $N - 1$ elétrons.

Na aproximação de orbitais congelados, o buraco criado pela fotoemissão do elétron não afeta os $N - 1$ elétrons restantes no sistema, tal que $|\Psi_{i,R}^k, N - 1\rangle = |\Psi_{f,R}^k, N - 1\rangle$. Essa é uma aproximação consistente com a escala de energia utilizada nos experimentos realizados nesse trabalho, pois os elétrons são ejetados com alta energia e não interagem com o buraco criado. Nessa aproximação, para uma dada energia E_L medida na fotoemissão, temos um valor fixo para $E_f = h\nu - E_L + E(N - 1)$ e um $E(N) - E(N - 1) = -\epsilon_k$ para cada elétron k , onde $-\epsilon_k$ é a energia de Hartree-Fock do orbital $\phi_{i,k}$ (teorema de Koopmans), e $E(N)$ é a energia do sistema com N elétrons. Assumindo que estas aproximações estejam corretas, temos, usando [Equação 3.4](#), o espectro de fotoemissão $I(E_L)$,

$$I(E_L) \propto \sum_k \delta(\epsilon_k - E_L) \propto N(-E_L), \quad (3.8)$$

onde $N(-E_L)$ é a densidade de estados na amostra em uma energia de ligação E_L . Quando essa aproximação é válida, podemos comparar o espectro de fotoemissão ao estado fundamental de um cálculo de estrutura eletrônica, como, por exemplo, a parte ocupada de um cálculo de estrutura de bandas.

Na maioria dos casos, entretanto, a aproximação de orbitais congelados não é muito boa, pois após a remoção do elétron no orbital k , o sistema reajustará os $N - 1$ elétrons restantes de tal forma a minimizar sua energia, o que faz com que as funções de onda inicial e final sejam diferentes. Supondo que o estado final de $N - 1$ elétrons possa relaxar para m estados possíveis quando o elétron for ejetado do orbital $\phi_{i,k}$, podemos escrevê-lo como

$$|\Psi_f\rangle = |\phi_{f,E_C}\rangle \sum_m |\Psi_{f,m}^k, N - 1\rangle, \quad (3.9)$$

e o estado inicial continua o mesmo da [Equação 3.5](#). Agora, o elemento de matriz na [Equação 3.4](#) fica

$$\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_C} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle \sum_m c_m \quad (3.10)$$

$$c_m = \langle \Psi_{f,m}^k, N - 1 | \Psi_{i,R}^k, N - 1 \rangle, \quad (3.11)$$

onde $|c_m|^2$ indica a probabilidade que um elétron ejetado do orbital $\phi_{i,k}$ leve o estado fundamental do sistema de N elétrons a um dos m estados finais. É evidente que para sistemas correlacionados, muitos dos c_m são diferentes do zero. Quanto ao espectro de fotoemissão, além da contribuição principal (pico principal), há também os chamados *satélites*. Finalmente, o sinal I detectado no experimento de fotoemissão pode ser descrito por

$$I \propto \sum_{i,f,k} |\langle \phi_{f,E_C} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_m |c_m|^2 \delta [E_C^k + E_m^k(N - 1) - E_i(N) - h\nu], \quad (3.12)$$

onde o termo $|\langle \phi_{f,E_C} | \vec{r} | \phi_{i,k} \rangle|^2$ é proporcional à seção de choque de fotoionização. A expressão acima indica que o espectro de fotoemissão é formado por linhas provenientes dos vários orbitais excitados k , onde cada linha é acompanhada por satélites, de acordo com o número de reações m que o sistema pode assumir em relação ao buraco no orbital k ([HÜFNER, 2003](#)). Nessa aproximação, qualquer tentativa de simular um espectro de fotoemissão deve incluir explicitamente os efeitos do buraco criado, como, por exemplo, no cálculo entre transições de um estado fundamental com N elétrons para um estado final com $N - 1$ elétrons.

3.2 Espectroscopia de fotoabsorção de raios X

3.2.1 Técnica e processo

A espectroscopia de fotoabsorção de raios X consiste em incidir fótons de energia conhecida e variável na amostra. Quando a energia dos fótons incidentes for igual a energia

de ligação de um elétron em um determinado orbital, as medidas de absorção do material aumentam drasticamente, o que define uma borda de absorção. A partir dessa energia, é possível excitar um elétron de um nível interno para os estados desocupados da banda de condução, como pode ser visto na [Figura 3.2](#). Esse elétron pode decair emitindo um fóton, descrito pelo processo de fluorescência,

$$d^n + h\nu \rightarrow \underline{c}d^{n+1} \rightarrow d^n + h\nu, \quad (3.13)$$

ou também pode decair ejetando outro elétron do material. Tal fenômeno é chamado de decaimento Auger e é descrito pelo processo

$$d^n + h\nu \rightarrow \underline{c}d^{n+1} \rightarrow d^{n-1} + e^-. \quad (3.14)$$

O número de fótons emitidos no caso da fluorescência, ou o número de elétrons Auger ejetados no caso de decaimento Auger, é proporcional à quantidade de estados desocupados disponíveis para a criação dos estados excitados. Assim, um espectro de fotoabsorção de raios X está relacionado com a parte desocupada da estrutura eletrônica.

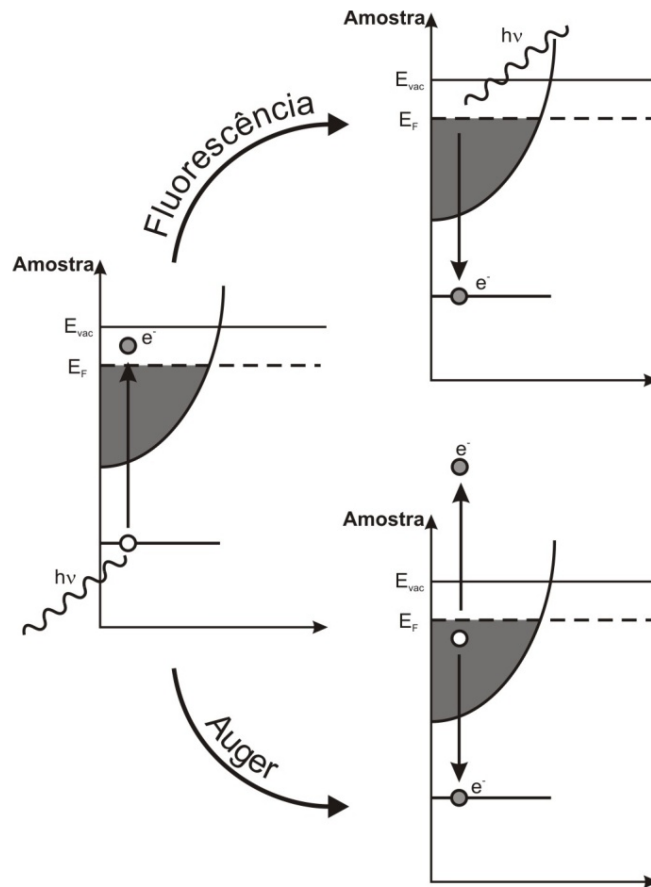


Figura 3.2 – Diagrama dos possíveis decaimentos após a fotoabsorção de raios X.

Um exemplo de decaimento Auger é a absorção de raios X na borda 1s de um átomo, por exemplo. Suponha que um elétron 1s seja excitado por um fóton incidente. Quando um

elétron da camada $2p$ decair para preencher o buraco, um fóton de energia $\epsilon_{2p} - \epsilon_{1s}$ será emitido, e poderá excitar um terceiro elétron, o elétron Auger. Esse processo dará lugar a novos buracos nas camadas, que serão preenchidos num processo de cascata, emitindo uma variedade de fótons e elétrons Auger, cada um com uma energia bem definida. A [Figura 3.3](#) mostra a porcentagem de decaimento por fluorescência em função da energia de ligação dos níveis $1s$, adaptado de [Groot e Kotani \(2008\)](#). Para elementos até $Z = 30$ (Zn), a proporção de decaimento Auger é maior do que 50%, o que torna a coleta de elétrons mais eficaz do que a contagem de fótons. Isso acontece pois o decaimento Auger acontece mais frequentemente para elementos leves, já que a probabilidade de produção de elétrons Auger cresce à medida que a diferença de energia entre os estados envolvidos decresce. Em um experimento de absorção de raios X, portanto, é importante utilizar o método de contagem total de elétrons (*TEY - Total Electron Yield*) a fim de coletar a corrente proveniente de *todos* os elétrons ejetados da amostra, independentemente de suas energias.

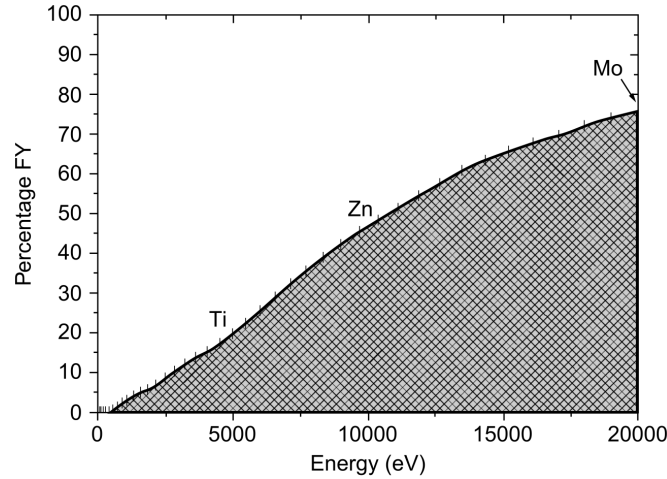


Figura 3.3 – Porcentagem de decaimentos por fluorescência *versus* decaimento Auger em função da energia de ligação do nível $1s$. Adaptada de [Groot e Kotani \(2008\)](#).

A intensidade do espectro, assim como no caso da fotoemissão, também é proporcional à probabilidade de transição entre os estados inicial e final, que é dada pela regra de ouro de Fermi,

$$P(i \rightarrow f) \propto |\langle \Psi_f | \vec{e} \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (3.15)$$

onde \vec{r} é parte do operador de transição dipolar. As regras de seleção deste operador permitem transições que satpolar. As regras de seleção deste operador permitem transições que satisfaçam a regra de seleção para o momento angular total $\Delta J = \pm 1$, ou orbital $\Delta L = \pm 1$ quando o acoplamento spin-órbita não é levado em conta. Como vimos, a espectroscopia de fotoabsorção próxima à borda mapeia os estados desocupados da estrutura eletrônica. Ao realizar absorção do nível de O $1s$, por exemplo, serão obtidas informações sobre os estados desocupados, principalmente da banda O $2p$. Da mesma forma, para um metal de transição M, ao efetuarmos absorção na borda M $2p$, mapearemos

em primeira aproximação os estados desocupados $3d$. Apesar da regra de seleção não restringir transições entre outros números quânticos n (como $1s \rightarrow 3p$ ou $2p \rightarrow 5d$), a probabilidade de transição cai rapidamente com a diferença entre as energias dos níveis envolvidos. Portanto, a principal contribuição nos espectros de absorção virá do primeiro nível desocupado cuja transição seja permitida.

A interação do buraco de nível interno deixado pelo fotoelétron e os elétrons da banda de valência deve ser avaliada (GROOT; KOTANI, 2008). No caso em que essa interação é fraca, o estado fundamental é pouco perturbado. O espectro de absorção pode então ser comparado a um cálculo de estrutura de bandas, como, por exemplo, uma comparação entre a borda O $1s$ em óxidos de metais de transição e a densidade de estados desocupada de caráter O $2p$ de um cálculo de estrutura de bandas. Por outro lado, se as interações entre o buraco de nível interno e os estados de valência não for desprezível, todos os estados finais devem ser levados em conta, e o espectro será dominado por efeitos de multipletto. Neste limite, a comparação de um espectro de absorção de raios X da borda $2p$ de um metal de transição, por exemplo, deverá ser feita com cálculos que incluam estes efeitos de multipletos atômicos (GROOT; KOTANI, 2008).

3.3 Espectroscopia de fotoemissão ressonante de raios X

3.3.1 Técnica e processo

A espectroscopia de fotoemissão ressonante (*RPES - Resonant PhotoEmission Spectroscopy*) combina as duas técnicas descritas anteriormente: fotoemissão e fotoabsorção. Essa técnica permite controlar seletivamente a fotoemissão na banda de valência. A

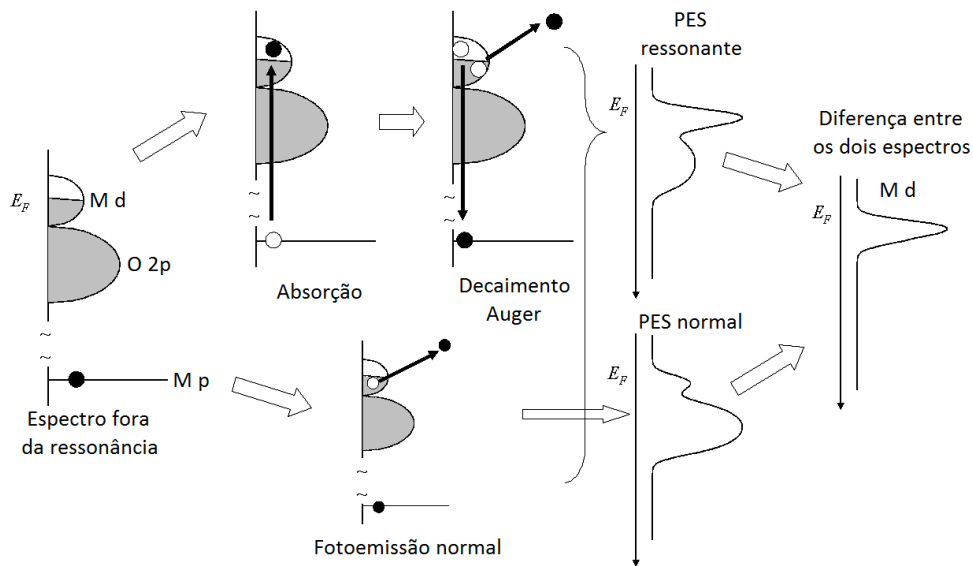


Figura 3.4 – Esquema dos processos direto e indireto que ocorrem na fotoemissão ressonante no caso da fotoemissão da banda de valência.

Figura 3.4 ilustra o processo da RPES. No caso de metais de transição, quando a energia do fóton incidente é igual à diferença de energia entre um nível interno p e os estados de valência d , dois processos ocorrem. Um deles é o processo direto,

$$p^6d^n + h\nu \rightarrow p^6d^{n-1} + e^-. \quad (3.16)$$

No entanto também acontece um processo indireto. O fóton pode ser absorvido pelo nível interno p , ocorrendo decaimento Auger em seguida,

$$p^6d^n + h\nu \rightarrow p^5d^{n+1} \rightarrow p^6d^{n-1} + e^-, \quad (3.17)$$

e ambos os processos levam o sistema ao mesmo estado final, p^6d^{n-1} . A interferência entre os dois canais de fotoemissão faz com que a intensidade do espectro apresente uma alteração, e como essa alteração acontece apenas onde há emissão de elétrons d , é possível comparar o espectro resultante com um espectro fora da ressonância (energia imediatamente abaixo da borda de absorção, por exemplo), o que torna fácil a identificação das regiões do espectro que apresentam caráter do metal em questão. Além disso, ao escolher energias imediatamente abaixo da borda de absorção e na borda de absorção, a variação de energia será da ordem de alguns poucos elétron-Volts, o que não afeta fortemente as seções de choque de fotoionização dos elementos. Assim, a região que apresentou ganho por interferência representa praticamente toda a contribuição do metal na banda de valência, e pode ser comparada com cálculos de estrutura de banda, por exemplo.

Capítulo 4

Luz síncrotron

O uso de luz para analisar a forma, estrutura e propriedades de qualquer ente da natureza é algo essencial. Quando o interesse do estudo são propriedades provenientes da estrutura atômica da matéria, a energia da radiação eletromagnética usada para a análise começa a crescer. Um síncrotron é uma fonte de luz de alta brilho¹ usada para obter informações sobre propriedades estruturais e químicas de materiais a nível molecular.



Figura 4.1 – Esquema geral das partes que compõem um síncrotron. O feixe de luz emitido em cada seção do anel é direcionado para as linhas de luz, cada uma com uma óptica específica para cada tipo de experimento. Fonte: *Wikimedia Commons*, disponível em <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schéma_de_principe_du_synchrotron.jpg>

Um esquema geral de um síncrotron pode ser visto na [Figura 4.1](#). Um feixe de elétrons é inicialmente acelerado a uma energia inicial (cerca de 500 MeV), e posteriormente injetado no anel de armazenamento de elétrons, onde atinge energias da ordem de GeV. O anel é composto por uma série de ímãs com diversas funções (dipolos, quadrupolos, sextupolos e octupolos) e trechos retos sem campo. Os ímãs têm a tarefa de definir a

¹ Grandeza que leva em conta o número de fótons produzido por segundo, a divergência angular e a área da seção transversal do feixe, e o número de fótons dentro de uma faixa de 0,1% em torno do comprimento de onda central. Quanto maior o brilho, mais fótons podem ser concentrados em um ponto.

órbita fechada do feixe, assim como focalizá-lo, e corrigir qualquer desvio de sua trajetória e aberrações cromáticas. Ao ser acelerado radialmente, o feixe de elétrons emite radiação eletromagnética, chamada *luz síncrotron*. Esta luz é direcionada nas chamadas *linhas de luz*, que são estações experimentais compostas por ópticas, câmaras experimentais e analisadores adequados para cada tipo de experimento, onde pesquisadores utilizam parte da radiação no experimento de interesse.

As propriedades da luz síncrotron são muito interessantes no estudo da matéria, especialmente quanto a estrutura eletrônica de compostos. As maiores vantagens de se utilizar luz síncrotron são seu alto brilho, a capacidade de escolher a energia a ser usada (varia de infravermelho a raios X, continuamente), possibilidade de polarização linear ou circular, altíssimo fluxo de fótons, entre outros fatores.

4.1 LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Um exemplo de fonte de luz síncrotron é o síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas - São Paulo, o único da América Latina e construído completamente no Brasil. Nele há 15 linhas de luz disponíveis à comunidade científica,

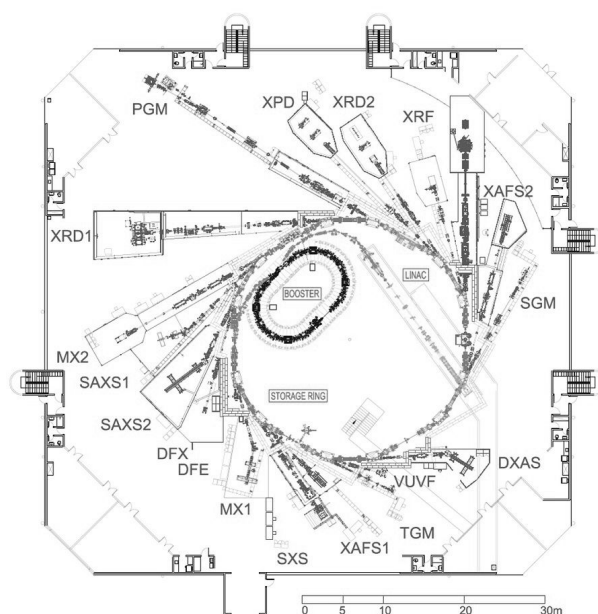


Figura 4.2 – Esquema do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron indicando a maioria de suas estruturas e com os nomes das linhas de luz disponíveis. Fonte: site do LNLS, disponível em <http://lnls.cnpem.br/beamlines/>.

sendo que boa parte delas é dedicada ao estudo da estrutura de materiais (ou seja, como os átomos e moléculas estão organizados) por meio de técnicas como difração de raios X (linhas de luz XRD1, XRD2 e XPD), cristalografia de macromoléculas (linhas de luz MX1 e MX2) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS1 e SAXS2). A outra parte

possui equipamentos especializados na espectroscopia de compostos (ou seja, em como os elétrons de um sistema reagem ao interagir com radiação eletromagnética). Dois grupos de linhas de luz formam essa categoria, os quais utilizam espectroscopia de absorção e fluorescência de raios X (linhas de luz XRF, XAFS1, XAFS2 e DXAS) e espectroscopia de ultravioleta e de raios X moles (linhas de luz PGM, SXS, TGM e SGM). Um esquema do síncrotron do LNLS e suas linhas de luz pode ser visto na [Figura 4.2](#).

4.1.1 Linha de luz SXS

As medidas de fotoemissão, fotoemissão ressonante foram realizadas na linha SXS (*soft x-ray spectroscopy*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron ([ABBATE et al., 1999](#)). A fonte de luz síncrotron é um dipolo magnético D04A (4°), permitindo experimentos na faixa de 900 a 5500 eV, aproximadamente. A linha de luz possui um monocromador de cristal duplo equipado com quatro diferentes pares de monocristais, cada um indicado para certas faixas de energia. A resolução em energia varia de 0,45 a 0,90 eV dependendo da energia do fóton utilizada. O tamanho do feixe que incide na amostra é de aproximadamente $(3 \times 1) \text{ mm}^2$. A detecção dos elétrons pode ser feita usando o método de contagem total de elétrons (eletrômetros Keithley) ou em função da energia cinética do elétron, por meio de um analisador de energia de elétrons (analisador hemisférico da SPECS, modelo PHOIBOS 150).

As medidas de fotoemissão de banda de valência, de absorção do nível de Mo $2p_{3/2}$ e de fotoemissão ressonante em torno da borda de Mo $2p_{3/2}$ foram realizadas nesta linha. As energias dos fótons utilizadas foram 1840 eV para a banda de valência e em torno de 2520 eV para a fotoemissão ressonante. A escala de energia do monocromador foi calibrada usando a borda de absorção de Si $1s$, e a do analisador de elétrons pelo nível de Fermi de uma referência de ouro. A resolução experimental nesse caso foi por volta de 0,4 eV. Já a profundidade de escape dos fotoelétrons nesta faixa de energia é em torno de 30 Å ([TANUMA; POWELL; PENN, 2011](#)), o que garante que os espectros representam as propriedades volumétricas das amostras, com pouca contribuição da superfície. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e com alto vácuo na câmara experimental ($1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$). A amostra foi repetidamente lixada *in situ* com uma lixa de diamante para remover contaminações na superfície.

4.1.2 Linha de luz SGM

Algumas das medidas de fotoabsorção e fotoemissão de raios X foram realizadas na linha SGM (*spherical grating monochromator*), também no LNLS. A fonte de luz síncrotron nessa linha utiliza um dipolo magnético D04B (4°), permitindo experimentos na faixa de 250 a 1100 eV. O monocromador que dá nome à linha de luz é de grade esférica, concedendo uma alta resolução nessa faixa de energia. Os elementos ópticos utilizados

para a focalização da luz são espelhos cilíndricos e toroidais, além das fendas de entrada e saída. O tamanho do feixe que incide na amostra é de aproximadamente $(0,5 \times 0,5) \text{ mm}^2$. A detecção dos elétrons pode ser feita usando método de contagem total de elétrons (eletrômetros Keithley) ou em função da energia cinética do elétron, por meio de um analisador de energia de elétrons (analisador hemisférico da SPECS, modelo PHOIBOS 150).

As medidas de fotoabsorção dos níveis de Fe $2p$ e O $1s$ e de fotoemissão dos níveis internos de Fe $2p$ e Mo $3p$ foram realizadas nesta linha de luz. A escala de energia foi calibrada utilizando um pico da amostra como referência. Os espectros de absorção foram tomados utilizando contagem total de elétrons, que garante uma profundidade de escape entre 20 e 50 Å (ABBATE et al., 1992). Todas as medidas foram obtidas em temperatura ambiente e com pressão em torno de $1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$.

Parte III

Métodos Teóricos

A Parte III descreverá os métodos teóricos utilizados para interpretar os resultados experimentais. Em primeiro lugar daremos uma visão geral sobre a descrição teórica de elétrons em sólidos. Em seguida, os modelos teóricos utilizados para interpretar os resultados experimentais serão descritos. Um deles é o cálculo de estrutura de bandas, um cálculo de primeiros princípios (*ab initio*) baseado na teoria do funcional da densidade (DFT). Os outros dois são baseados em Hamiltonianos modelo.

Capítulo 5

Estrutura de bandas

Neste capítulo será dado um breve resumo sobre o problema de muitos corpos em sólidos, sua resolução em termos da teoria do funcional da densidade (DFT) e as aproximações utilizadas para esse tipo de cálculo. Em seguida, o programa utilizado nos cálculos de estrutura de bandas da dissertação será apresentado.

5.1 Teoria do funcional da densidade

Um sólido consiste de uma coleção de partículas de carga elétrica positiva (prótons, que formam os núcleos) e negativa (elétrons). No caso de M núcleos e N elétrons, o problema é formado por $M + N$ entes interagindo eletromagneticamente. Isso é um sistema de muitos corpos, cujo Hamiltoniano completo em unidades atômicas é dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^M \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i^M \sum_{j \neq i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (5.1)$$

onde a massa do núcleo em \vec{R}_i é M_i , e o elétron i está na posicionado em \vec{r}_i . O primeiro e segundo termos correspondem aos operadores de energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente. Os últimos três termos representam as interações elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Para um sólido real, com $\sim 10^{23}$ átomos, a resolução desse problema beira o impossível. Em sua *Nobel Lecture*, [Kohn \(1999\)](#) comenta sobre a *barreira exponencial* existente na resolução de problemas desse tipo. Mesmo sistemas com 100 átomos (supondo 10 elétrons por átomo), por exemplo, são incalculáveis. A fim de se resolver esse problema de muitos corpos, devemos encontrar métodos de aproximação aceitáveis que ainda assim descrevam satisfatoriamente bem o sistema.

A primeira das aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer. O ponto principal dessa aproximação é o fato dos núcleos terem massa aproximadamente três

ordens de grandeza maior do que os elétrons. Por isso, qualquer movimento translacional, vibracional ou rotacional dos núcleos ocorrerá ordens de grandeza mais lento do que o movimento dos elétrons, o que possibilita supor que os núcleos estão em posições fixas do ponto de vista dos elétrons. Isso permite desacoplar o movimento nuclear do eletrônico, e o problema se reduz a descrever os elétrons sob ação do potencial dos núcleos, que agora são apenas fonte de um potencial periódico positivo. O Hamiltoniano da [Equação 5.1](#) perde o termo de energia cinética nuclear, e o último termo se torna constante. Assim, temos

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (5.2)$$

onde \hat{T} é a energia cinética dos elétrons, \hat{V} a interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} corresponde a interação elétron-núcleo, agora tratados como um potencial externo agindo sobre os elétrons. O interessante desse Hamiltoniano é que os operadores \hat{T} e \hat{V} são independentes do sistema: são os mesmos para qualquer sistema de N elétrons. Qualquer informação específica do sistema, como quais núcleos, posições (estrutura cristalina), é dada apenas por \hat{V}_{ext} .

Após a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano da [Equação 5.2](#) se torna muito mais simples do que o original, porém ainda difícil de resolver. Isso foi facilitado a partir do desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT - Density Functional Theory*), cimentada pelos teoremas de [Hohenberg e Kohn \(1964\)](#). Eles demonstraram que *qualquer* propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser visto como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$, ou seja, essa função escalar da posição $n_0(\vec{r})$ determina todas as informações das funções de onda de muitos corpos para o estado fundamental e para todos os estados excitados. No entanto, não há como estabelecer funcionais exatos para problemas com mais de um elétron, o que torna a DFT inviável.

Um ano depois, [Kohn e Sham \(1965\)](#) propuseram um *ansatz* (Prêmio Nobel de Química de 1998): substituir o problema original de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes que seja mais fácil de resolver. A ideia deles é assumir que a densidade eletrônica do sistema de partículas interagentes seja igual à densidade do sistema não-interagente. Este sistema auxiliar daria lugar a equações de partículas independentes que podem ser resolvidas numericamente de maneira fácil, e toda a dificuldade dos muitos corpos é incorporada em um funcional de troca e correlação da densidade. Ao resolver as equações utilizando um procedimento auto-consistente, obtém-se a densidade do sistema não-interagente, que é igual à densidade do sistema real e pode ser usada para extrair todas as informações sobre ele, com precisão limitada apenas pelas aproximações feitas no funcional de troca e correlação. O funcional de energia do estado fundamental para o sistema auxiliar de Kohn-Sham é dado por

$$E_{KS}[n] = T[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (5.3)$$

onde T é a energia cinética e E_H é a contribuição de Hartree. A expressão acima pode ser interpretada como o funcional de energia de um gás clássico de elétrons não-interagentes sob ação de dois potenciais externos: um devido aos núcleos e outros efeitos externos (V_{ext}), e outro devido a efeitos de troca e correlação (E_{xc}). Utilizando método variacional com a condição de normalização para as funções de onda, obtêm-se as *equações de Kohn-Sham*:

$$(\hat{H}_{KS} - \epsilon_i)\phi_i = 0, \quad (5.4)$$

onde ϕ_i são as N funções de onda das N partículas não-interagentes, ϵ_i suas energias e \hat{H}_{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, dado por

$$\hat{H}_{KS} = -\vec{\nabla}_i^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}. \quad (5.5)$$

As equações de Kohn-Sham são resolvidas a fim de se encontrar o potencial de um modo auto-consistente, observando a convergência da energia total do sistema ou da densidade eletrônica, a qual é dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}). \quad (5.6)$$

Essa densidade eletrônica resultante do sistema de partículas independentes leva à densidade e energia aproximadas (em virtude da aproximação que deve ser feita no funcional de troca e correlação – caso contrário haveria uma correspondência exata) do sistema de N elétrons interagentes. Em posse dos teoremas de Hohenberg-Kohn, é possível determinar todas as propriedades desse sistema. É imprescindível lembrar que as funções de onda ϕ_i *não* são funções de onda de elétrons. Elas descrevem quase-partículas que não têm sentido físico. Os autovalores ϵ_i , por exemplo, não correspondem às energias dos elétrons no sistema real e também não apresentam sentido físico. A exceção é o maior autovalor encontrado, que corresponde à $-I$, a energia de ionização do sistema. Não há garantia que quaisquer outros valores tenham algum sentido, o que leva a previsões erradas do *gap* de energia em semicondutores, por exemplo.

5.2 Potencial de troca e correlação

Até agora, a menos da aproximação de Born-Oppenheimer, todo o procedimento é exato. Na prática, os termos de energia cinética, do potencial dos caroços atômicos e da repulsão eletrônica são facilmente calculados. O potencial de troca e correlação V_{xc} , entretanto, é difícil de calcular, pois corresponde a contribuições não-locais de correlação eletrônica. Este termo deve ser aproximado. Aproximações, no entanto, costumam introduzir um erro do *gap* de energia dos cálculos que utilizam DFT, o qual é geralmente subestimado (KNORR; GODBY, 1992; YAKOVKIN; DOWBEN, 2007).

Uma das aproximações mais usadas para V_{xc} é a Aproximação de Densidade Local (*LDA - Local Density Approximation*), que consiste em supor que o potencial de troca e correlação em um ponto \vec{r}' depende apenas da densidade eletrônica neste mesmo ponto, tal que a energia de troca e correlação é

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (5.7)$$

onde ϵ_{xc}^{LDA} é a densidade de energia de troca e correlação em \vec{r} , que é função da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. V_{xc} , por sua vez, é dado pela derivada funcional $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$.

Pode-se caminhar um passo a mais, e supor que a contribuição para a energia de troca e correlação de cada ponto do material não depende apenas da densidade local, mas também da densidade eletrônica dos pontos vizinhos. Isso dá origem à Aproximação do Gradiente Generalizado (*GGA - Generalized Gradient Approximation*), que considera a densidade eletrônica e sua derivada primeira ao obter a energia de troca e correlação, cuja forma geral é dada pela Equação 5.8. Ao contrário da LDA, na qual a energia ϵ_{xc}^{LDA} é unicamente definida, não existe uma única função ϵ_{xc}^{GGA} que defina a GGA. Há várias formas propostas, como a PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), PBEsol (PERDEW et al., 2008), WC (WU; COHEN, 2006), entre outras.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (5.8)$$

Além disso, há a possibilidade de adicionar potenciais dependentes do orbital em V_{xc} , a fim de tratar sistemas correlacionados de uma forma melhor. Isso é muitas vezes necessário devido à alta localização dos orbitais d e f , os quais devem ser tratados de uma forma especial. Isso dá lugar às aproximações LDA+U e GGA+U (NOVÁK et al., 2001) (onde U é a repulsão Coulombiana entre dois elétrons em um sítio), dadas por

$$E_{xc}^{+U} = E_{xc}^{LDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2} U N(N-1), \quad (5.9)$$

onde o segundo termo contabiliza a energia de correlação média no orbital em questão, e o terceiro termo corrige a contagem dupla dessa energia, pois parte dela já foi incluída em $E_{xc}^{LDA/GGA}$. A correção acima é, no geral, mais apropriada para sistemas fortemente correlacionados (ANISIMOV; SOLOVYEV; KOROTIN, 1993). Existem outras correções específicas para sistemas menos correlacionados (CZYZYK; SAWATZKY, 1994), e aproximações de campo médio (ANISIMOV; ZAAEN; ANDERSEN, 1991).

As aproximações LDA(+U) e GGA(+U) são as mais usadas, porém existem outras formas de se aproximar o funcional de troca e correlação. Uma delas inclui a derivada de segunda ordem da densidade eletrônica (meta-GGA). Outros funcionais, chamados de funcionais híbridos, tentam descrever a troca exatamente ao misturar contribuições de Hartree-Fock e GGA. A busca de aproximações que descrevam cada vez melhor os sistemas é feita até hoje. À medida que se constrói novos funcionais de troca e correlação,

adiciona-se um variado número e tipo de novos ingredientes a ele, tornando-os cada vez mais complexos.

5.3 WIEN2k

O pacote utilizado para os cálculos de estrutura de bandas nesta dissertação foi o pacote *WIEN2k* (BLAHA et al., 2001), que usa DFT. Esse programa utiliza o método de bases híbridas de ondas planas e orbitais localizados (*full potential (L)APW+lo*) para resolver as equações de Kohn-Sham. Esse método consiste numa mistura de funções de base dos tipos LAPW (ondas planas aumentadas linearizadas) (ANDERSEN, 1975) e APW+lo (ondas planas aumentadas + orbitais locais) (SJÖSTEDT; NORDSTRÖM; SINGH, 2000). Ambos são baseados no método APW, introduzido por Slater (1937).

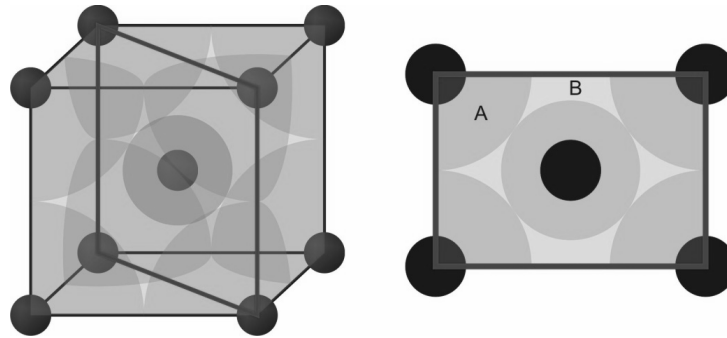


Figura 5.1 – Divisão da cela unitária em (A) esferas atômicas sem sobreposição e (B) região intersticial.

Todos os métodos que usam APW como base consistem em dividir a cela unitária do cristal em (A) esferas atômicas (as quais não se sobrepõem) centradas nos sítios dos átomos, e em (B) regiões intersticiais. Essa divisão pode ser vista na Figura 5.1. Na região interior às esferas atômicas, os elétrons se comportam mais como elétrons ligados, e o potencial é expandido em uma combinação linear de funções de onda radiais e harmônicos esféricos. Nas regiões intersticiais, os elétrons estão mais longes da influência dos núcleos. Nessas regiões, o potencial é descrito por uma combinação de ondas planas.

As funções de base APW+lo são utilizadas para estados cuja convergência é difícil, como estados d e f , além de átomos cujas esferas atômicas são pequenas. Para todos os outros átomos e momentos angulares l , são utilizadas funções de base do tipo LAPW. Na fronteira entre as esferas atômicas e as regiões intersticiais, os valores do potencial expandido nas bases mencionadas devem ser iguais.

Capítulo 6

Modelo de cluster

Neste capítulo será apresentado o modelo de cluster utilizado para interpretar parte dos resultados experimentais. O modelo é descrito por um Hamiltoniano modelo que inclui os efeitos importantes para esse sistema, como correlação eletrônica nos metais de transição, hibridização e efeitos de multipletto.

6.1 Cluster duplo

O sistema considerado aqui é a porção fundamental da estrutura cristalina da dupla perovskita: um cluster duplo $[\text{FeO}_6\text{-MoO}_6]^{-16}$, que consiste em dois arranjos octaédricos (simetria O_h) de átomos de oxigênio, com um átomo de metal de transição em cada um dos octaedros. O cluster duplo pode ser visto na [Figura 6.1](#).

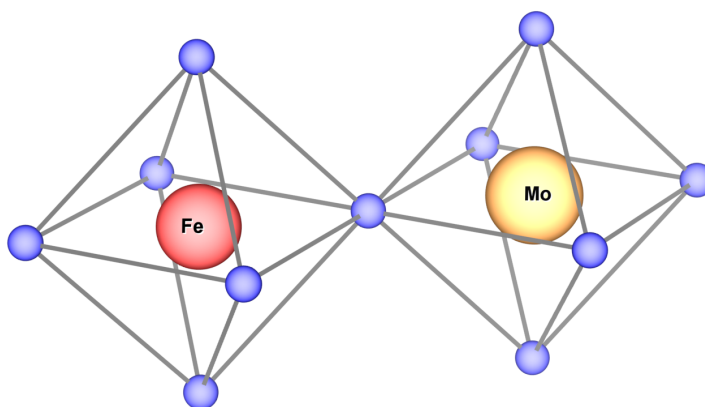


Figura 6.1 – Cluster duplo considerado no modelo de cluster, resultante da união dos dois octaedros pelo vértice.

O cluster duplo é uma primeira aproximação para o sólido completo. A ideia é que as interações locais, intracluster, são mais importantes do que efeitos de dispersão de banda.

Como visto anteriormente, as propriedades físicas dos óxidos de metais de transição são influenciadas principalmente pelos estados de baixa energia, em torno da energia de Fermi. A contribuição do estrôncio aparece a maiores energias devido ao caráter altamente iônico das ligações Sr-O. Portanto, os estados de Sr 4d não são incluídos na descrição do problema. Os orbitais considerados são os 5 orbitais d de cada metal de transição (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) e os 3 orbitais p de cada oxigênio (p_x , p_y , p_z), totalizando 23 orbitais atômicos por octaedro.

Os orbitais p podem ser descritos por uma combinação linear de orbitais atômicos, o que devido à simetria octaédrica resulta em seis orbitais moleculares por octaedro, com simetrias A_{1g} , T_{1g} , T_{2u} , T_{1u} , T_{2g} e E_g (ELP et al., 1992). No entanto, apenas duas destas simetrias interagem com o íon do metal de transição, dando lugar a quatro simetrias que apresentam caráter misto, com contribuições do oxigênio e do metal de transição: E_g e T_{2g} (ligantes), e T_{2g}^* e E_g^* (antiligantes). Assim, enquanto estas quatro simetrias são incluídas no modelo, todas as outras que apresentam caráter único de oxigênio podem ser tratadas dentro da aproximação de partículas independentes (ELP et al., 1992). Um esquema dessa interação pode ser visto na Figura 6.2.

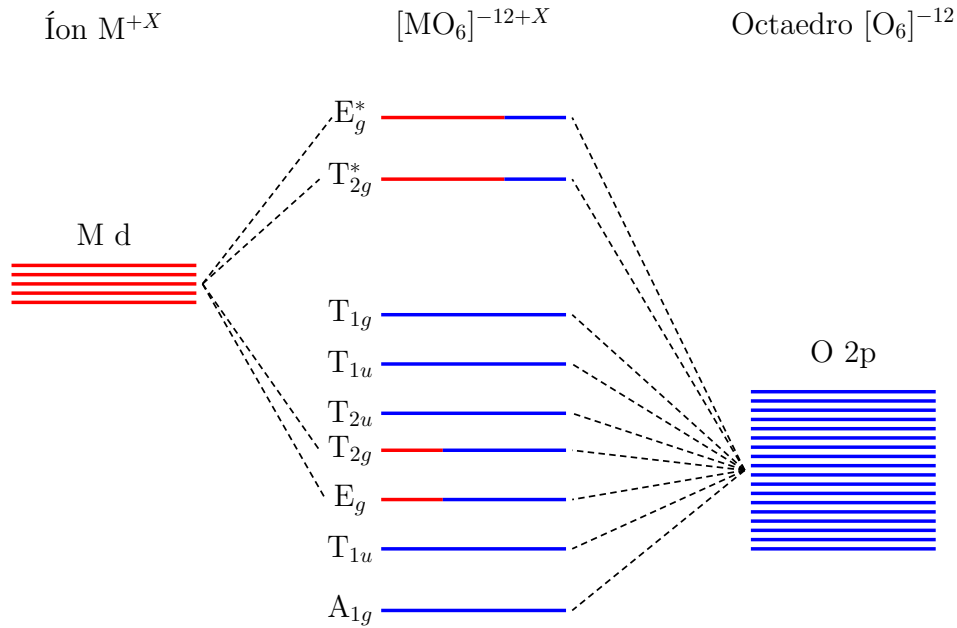


Figura 6.2 – Orbitais moleculares resultantes da interação entre estados d do metal de transição e $2p$ do octaedro de oxigênios, onde as cores representam o caráter de cada orbital. Apenas os orbitais com simetria E_g e T_{2g} resultam da interação M-O $2p$.

A quebra de degenerescência nos orbitais d do metal de transição tem como origem a simetria do problema, por efeitos de campo cristalino. De forma simples, podemos analisar a interação entre os 5 orbitais d do metal de transição e os orbitais p_x , p_y e p_z dos oxigênios. Isso pode ser visualizado na Figura 6.3. Podemos ver que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}

apontam *na direção* de alguns orbitais do oxigênio (ligação σ), enquanto os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} apontam *entre* os orbitais do oxigênio (ligação π). Decorrente disso, há uma diferença de energia entre os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Cada orbital que forma o e_g aumenta em $+6Dq$ sua energia, enquanto que os orbitais t_{2g} sofrem um decréscimo de $-4Dq$, totalizando uma diferença de $10Dq$ entre os dois estados, a qual é também chamada de *desdobramento do campo cristalino*. Um diagrama desse desdobramento é mostrado na [Figura 6.4](#) e uma discussão um pouco mais detalhada sobre a origem dessa quebra de degenerescência pode ser vista no [Apêndice A](#).

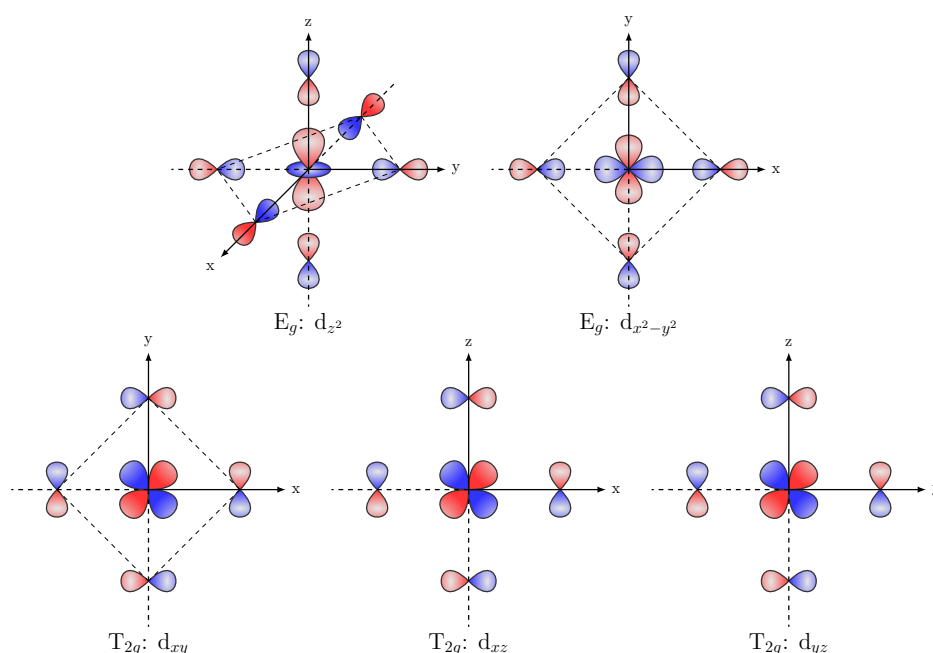


Figura 6.3 – Esquema dos orbitais atômicos que dão origem aos orbitais moleculares ligantes de simetria E_g e T_{2g} .

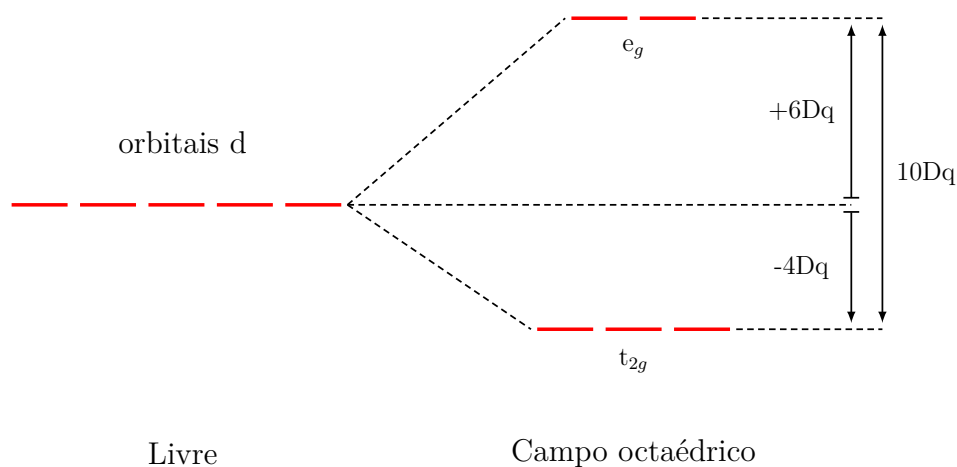


Figura 6.4 – Desdobramento dos níveis d dos metais de transição devido ao campo cristalino.

6.2 Notação dos estados de muitas partículas

Antes de introduzir o Hamiltoniano, é importante definir os estados de muitas partículas e suas notações, a fim de distinguir os dois octaedros. Apesar de o modelo tratar apenas dos orbitais E_g e T_{2g} dos metais de transição e oxigênio, utilizamos os dez orbitais d (divididos por spin) individuais no cálculo (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). No geral, podemos construir um estado de duas partículas tomando o produto direto dos estados de uma partícula,

$$|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle \otimes |\Psi_2\rangle, \quad (6.1)$$

ou, omitindo o sinal de produto direto por simplicidade,

$$|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle |\Psi_2\rangle = |\Psi_1, \Psi_2\rangle. \quad (6.2)$$

No nosso caso, para apenas um octaedro, devemos construir um estado de dez partículas (cinco por spin) como uma composição de estados de uma partícula, tal que

$$|d^n\rangle = |n_{d_{x^2-y^2}\uparrow}\rangle |n_{d_{z^2}\uparrow}\rangle |n_{d_{xy}\uparrow}\rangle |n_{d_{xz}\uparrow}\rangle |n_{d_{yz}\uparrow}\rangle |n_{d_{x^2-y^2}\downarrow}\rangle |n_{d_{z^2}\downarrow}\rangle |n_{d_{xy}\downarrow}\rangle |n_{d_{xz}\downarrow}\rangle |n_{d_{yz}\downarrow}\rangle, \quad (6.3)$$

ou, denotando apenas a ocupação de cada orbital e denotando por um ket só,

$$|d^n\rangle = |n_{d_{x^2-y^2}\uparrow}, n_{d_{z^2}\uparrow}, n_{d_{xy}\uparrow}, n_{d_{xz}\uparrow}, n_{d_{yz}\uparrow}; n_{d_{x^2-y^2}\downarrow}, n_{d_{z^2}\downarrow}, n_{d_{xy}\downarrow}, n_{d_{xz}\downarrow}, n_{d_{yz}\downarrow}\rangle, \quad (6.4)$$

ou ainda, agrupando pela simetria,

$$|d^n\rangle = |n_{e_g\uparrow} n_{t_{2g}\uparrow}; n_{e_g\downarrow} n_{t_{2g}\downarrow}\rangle \quad (6.5)$$

tal que um estado $|d^7\rangle$ *high-spin* ($S = 3/2$), por exemplo, seria denotado por

$$|d^7\rangle = |1, 1, 1, 1, 1; 0, 0, 0, 1, 1\rangle = |11111; 00011\rangle \quad (6.6)$$

ou ainda

$$|d^7\rangle = |e_{g\uparrow}^2 t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^2\rangle \quad (6.7)$$

onde foi omitido o orbital vazio $e_{g\downarrow}$. No caso de um estado $|d^8 \underline{L}\rangle$, onde \underline{L} denota um buraco na banda O $2p$, um elétron foi transferido da banda O $2p$ para um orbital d . Supondo que o elétron tenha simetria $t_{2g\downarrow}$, a notação fica

$$|d^8 \underline{L}\rangle = |11111; 00111; \underline{L}\rangle = |e_{g\uparrow}^2 t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^3; \underline{L}\rangle \quad (6.8)$$

onde é importante mencionar que o buraco \underline{L} tem a mesma simetria do elétron transferido.

No caso do cluster duplo, se um octaedro contém n elétrons d e m buracos p ($|d^n \underline{L}^m\rangle$) e o outro octaedro contém n' elétrons d e m' buracos p ($|d^{n'} \underline{L}^{m'}\rangle$), a função de onda de muitas partículas fica

$$|d^n \underline{L}^m\rangle \otimes |d^{n'} \underline{L}^{m'}\rangle = |d^n \underline{L}^m\rangle |d^{n'} \underline{L}^{m'}\rangle = |d^n \underline{L}^m : d^{n'} \underline{L}^{m'}\rangle \quad (6.9)$$

onde $|d^n \underline{L}^m : d^{n'} \underline{L}^{m'}\rangle$ será a notação usada para um estado do cluster duplo daqui em diante.

6.3 Hamiltoniano modelo

O Hamiltoniano modelo usado para descrever o cluster duplo é do tipo $p-d$, que inclui sítios tipo d com correlação eletrônica, os quais representam os metais de transição Fe e Mo, e sítios tipo p não correlacionados, que representam os oxigênios. O modelo considera a hibridização entre os sítios p e d por meio de integrais de transferência. Além de incluir efeitos de correlação eletrônica e covalência, o modelo também inclui alguns efeitos de multipletto, como o efeito proveniente do campo de ligantes em torno dos metais de transição (campo cristalino), da interação de troca intra-atômica e da hibridização entre estados p . O modelo leva em consideração apenas as principais interações locais, sem incluir efeitos de dispersão de banda.

Cálculos de modelo de cluster são realizados há décadas (DAVIS, 1982; FUJIMORI; MINAMI; SUGANO, 1984) para um único octaedro MO_6 , com sucesso, para entender e interpretar espectros experimentais. Com esse tipo de modelo, é possível simular efeitos de superfície (MOSSANEK et al., 2011) e compreender a origem de transições metal-isolante (MOSSANEK et al., 2008), por exemplo. Em segunda quantização, o Hamiltoniano para o cluster único é escrito em uma forma mais simples como

$$\hat{H}_{intra} = \sum_{\nu,\sigma} \epsilon_{\nu\sigma}^d \hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{\nu\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} \epsilon_{\nu\sigma}^p \hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} T_i \left(\hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma} + \hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{\nu\sigma} \right) + \sum_{\nu,\nu',\sigma,\sigma'} U \hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{\nu\sigma} \hat{d}_{\nu'\sigma'}^\dagger \hat{d}_{\nu'\sigma'}, \quad (6.10)$$

onde $\hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger$ ($\hat{p}_{\nu\sigma}$) cria (aniquila) um elétron d (p) com energia $\epsilon_{\nu\sigma}^d$ ($\epsilon_{\nu\sigma}^p$), em um orbital ν com spin σ . T_ν é o elemento de matriz de hibridização entre os elétrons de M d e de O $2p$, e U é a repulsão Coulombiana nos orbitais M d . Devido à extensão espacial dos orbitais p , os efeitos de correlação no oxigênio são desprezados. A extensão desse Hamiltoniano para o Hamiltoniano de um cluster duplo consiste em considerar as interações no cluster adjacente e, além disso, considerar flutuações de carga entre os dois octaedros. O Hamiltoniano modelo utilizado nessa dissertação foi, portanto,

$$\hat{H}_{intra} = \sum_M \left(\hat{H}_M + \hat{H}_M^{mult.} \right) + \hat{H}_{pp} \quad (6.11)$$

onde \hat{H}_M são Hamiltonianos análogos ao da Equação 6.10 com a inclusão do desdobramento devido ao campo cristalino, $\hat{H}_M^{mult.}$ descrevem efeitos de troca intra-atômica e interações anisotrópicas de Coulomb nos orbitais d . \hat{H}_{pp} , por sua vez, descreve as flutuações de carga entre os dois octaedros. Esse Hamiltoniano modelo é uma proposta original deste trabalho, estendendo a ideia do cluster simples para um cluster duplo.

Explicitamente, temos

$$\begin{aligned}\hat{H}_M = & \sum_{\nu,\sigma} \left(\epsilon_{M,d} - 4Dq\delta_{\nu,t_{2g}} + 6Dq\delta_{\nu,e_g} \right) \hat{d}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{M\nu\sigma} + \sum_{\nu,\nu',\sigma,\sigma'} U_M \hat{d}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{M\nu\sigma} \hat{d}_{M\nu'\sigma'}^\dagger \hat{d}_{M\nu'\sigma'} + \\ & + \sum_{\nu,\sigma} \left[\epsilon_p + (pp\sigma - pp\pi) \left(\delta_{\nu,t_{2g}} - \delta_{\nu,e_g} \right) \right] \hat{p}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{M\nu\sigma} + \\ & + \sum_{\nu,\sigma} T_{M,i} \left(\hat{d}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{M\nu\sigma} + \hat{p}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{M\nu\sigma} \right),\end{aligned}\quad (6.12a)$$

$$\hat{H}_M^{mult.} = \sum_{\nu,\nu',\sigma,\sigma'} [(u_{\nu\nu'} - U)(1 - \delta_{\nu,\nu'}\delta_{\sigma,\sigma'}) - j\delta_{\sigma,\sigma'}] \hat{d}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{M\nu\sigma} \hat{d}_{M\nu'\sigma'}^\dagger \hat{d}_{M\nu'\sigma'}, \quad (6.12b)$$

$$\hat{H}_{pp} = \sum_{M,M',\nu,\sigma} t \left(\hat{p}_{M\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{M'\nu\sigma} + \hat{p}_{M'\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{M\nu\sigma} \right), \quad (6.12c)$$

onde $\hat{d}_{M\nu\sigma}^\dagger$ ($\hat{p}_{M\nu\sigma}$) cria (aniquila) um elétron d (p) no orbital ν do íon de metal M , com spin σ .

\hat{H}_M : o primeiro termo deste operador atribui um valor de energia para cada elétron d ($\epsilon_{M,d}$) dependendo de sua simetria (E_g ou T_{2g}) e do íon M . O segundo termo computa a energia de repulsão Coulombiana U_M para cada par de elétrons d do íon M . O terceiro termo atribui um valor de energia para cada elétron p (ϵ_p), também de acordo com sua simetria. O último termo considera a hibridização $T_{M,i}$ entre orbitais p e d , respeitando a simetria.

$\hat{H}_M^{mult.}$: este operador computa as interações Coulombianas anisotrópicas e de troca, dependentes do orbital e spin, em termos dos parâmetros de Kanamori $u \equiv u_{\nu\nu}$, $u' \equiv u_{\nu\nu'}$ e j (KANAMORI, 1963; BRANDOW, 1977), onde os índices ν e ν' denotam orbitais d diferentes. u e u' são integrais de Coulomb e j é uma integral de troca entre elétrons d . Os parâmetros de Kanamori são dados em termos dos parâmetros de Racah, que por sua vez são dados em termos de integrais de Slater renormalizadas F_k . Essa dependência é dada na Tabela 6.1.

\hat{H}_{pp} : operador que admite flutuações de carga entre os dois octaedros, via estados de oxigênio.

Tabela 6.1 – Relação entre os parâmetros de Kanamori u , u' e j , parâmetros de Racah A , B e C e as integrais de Slater renormalizadas F_0 , F_2 e F_4 .

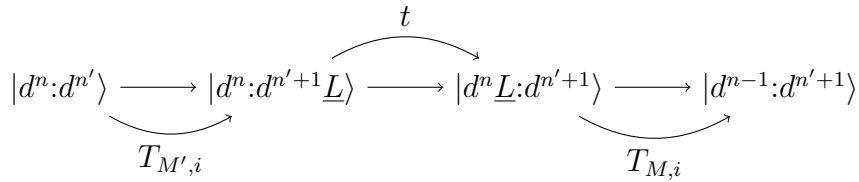
Integral de Slater	$F^k = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \left(\frac{r_1^k}{r_1^k + r_2^k} \right) R_{3d}(r_1)^2 R_{3d}(r_2)^2$		
Renormalização	$F_0 = F^0$	$F_2 = \frac{1}{49} F^2$	$F_4 = \frac{1}{144} F^4$
Parâmetros de Racah	$A = F_0 - 49F_4$	$B = F_2 - 5F_4$	$C = 35F_4$
Parâmetros de Kanamori	$u = A + 4B + 3C$	$u' = A - B + C$	$j = \frac{5}{2}B + C$

6.4 Método de interação de configurações

O cluster foi resolvido usando o método de interação de configurações (LAAN et al., 1981; FUJIMORI; MINAMI, 1984). A função de onda do estado fundamental é expandida além da aproximação iônica, admitindo a possibilidade de transferência de elétrons do oxigênio para os metais de transição. Em um sistema com n elétrons d no primeiro octaedro e n' elétrons d no segundo (admitindo que os estados de oxigênio estejam inicialmente preenchidos), a função de onda para o estado fundamental (GS - *ground state*, N elétrons) torna-se uma combinação linear de diferentes estados de muitas partículas:

$$\begin{aligned} |\Psi_{GS}^N\rangle = & \alpha |d^n:d^{n'}\rangle + \beta |d^{n+1}\underline{L}:d^{n'}\rangle + \gamma |d^n:d^{n'+1}\underline{L}\rangle + \\ & + \delta |d^n\underline{L}:d^{n'+1}\rangle + \epsilon |d^{n-1}:d^{n'+1}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (6.13)$$

onde \underline{L} denota um buraco na banda de O 2p e $|d^n\underline{L}:d^{n'}\underline{L}^{m'}\rangle$ são estados de muitas partículas. A segunda linha da expansão acima representa a possibilidade de transferência de um elétron ao longo dos octaedros por meio do processo:



A Figura 6.5 demonstra como esses diferentes estados podem ser construídos a partir de um estado fundamental. Os 10 orbitais d de cada metal são separados nas simetrias e_g e t_{2g} e spin *up* e *down*. Tomando como exemplo o estado inicial $|d^5:d^1\rangle$ (elétrons do metal estão representado por círculos pretos), as configurações seguintes podem ser construídas supondo a transferência de um elétron do oxigênio (círculos azuis) para um orbital e_g ou t_{2g} dos metais, dando origem aos estados $|d^6\underline{L}:d^1\rangle$ e $|d^5:d^2\underline{L}\rangle$. Diversos outros estados podem ser gerados, porém na Figura 6.5 são apresentados apenas alguns casos por simplicidade. O processo de transferência de elétrons entre os dois octaedros (círculos vermelhos) é representado pelas flechas pretas. Após construir todas as configurações possíveis, suas respectivas energias podem ser calculadas e o Hamiltoniano é construído.

Os principais parâmetros do modelo para cluster duplo são os mesmos do modelo para cluster simples (BOCQUET et al., 1996): (i) a energia de repulsão Coulombiana U de cada íon; (ii) a energia de transferência de carga Δ necessária para transferir um elétron do orbital de O 2p para um orbital de mesma simetria do metal de transição; (iii) o elemento de matriz de hibridização T_i entre os elétrons p e d de cada íon; e (iv) o elemento de matriz t corresponde a hibridização entre estados p de octaedros diferentes. Esses parâmetros são

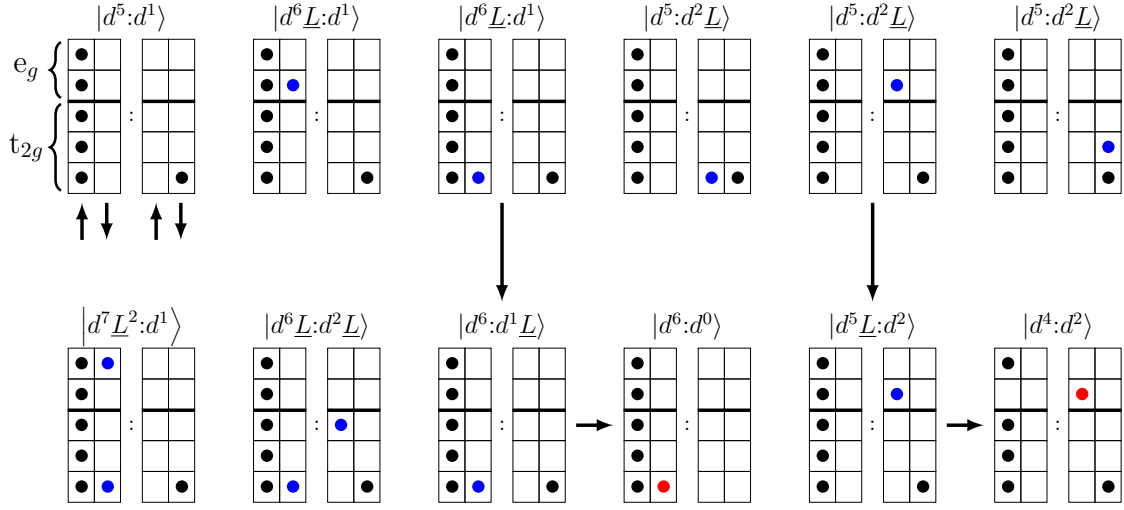


Figura 6.5 – Exemplo visual de como a expansão do estado fundamental de um sistema $d^5:d^1$ é realizada.

definidos como:

$$\begin{cases} U_M &= E(d^{n+1}:d^{n'}) + E(d^{n-1}:d^{n'}) - 2E(d^n:d^{n'}) \\ U_{M'} &= E(d^n:d^{n'+1}) + E(d^n:d^{n'-1}) - 2E(d^n:d^{n'}) \end{cases} \quad (6.14)$$

$$\begin{cases} \Delta_M &= E(d^{n+1}\underline{L}:d^{n'}) - E(d^n:d^{n'}) = \epsilon_{M,d} - \epsilon_p + nU_M \\ \Delta_{M'} &= E(d^n:d^{n'+1}\underline{L}) - E(d^n:d^{n'}) = \epsilon_{M',d} - \epsilon_p + n'U_{M'} \end{cases} \quad (6.15)$$

$$\begin{cases} T_{M,i} &= \frac{1}{\sqrt{N_i-n}} \langle d^n:d^{n'} | \hat{H}_{intra} | d^{n+1}\underline{L}:d^{n'} \rangle \\ T_{M',i} &= \frac{1}{\sqrt{N_i-n'}} \langle d^n:d^{n'} | \hat{H}_{intra} | d^n:d^{n'+1}\underline{L} \rangle \end{cases} \quad (6.16)$$

onde $E(\xi)$ é a energia da configuração ξ , $\epsilon_{M,d}$ e ϵ_p são os parâmetros que aparecem na Equação 6.12a, N_i é o número total de elétrons possíveis no orbital i , e $T_{M,i}$ são as integrais de transferência. Como dito anteriormente, apenas os orbitais com simetrias T_{2g} e E_g interagem com os orbitais do metal de transição. Essa interação é dada por $T_{M,\pi}$ para a simetria T_{2g} e por $T_{M,\sigma}$ para a simetria E_g , os quais são renormalizações das integrais de Slater-Koster $pd\pi$ e $pd\sigma$, respectivamente, que representam a sobreposição entre dois orbitais p e d através de ligações π e σ (SLATER; KOSTER, 1954). As integrais de transferência são dadas por:

$$T_\pi = 2pd\pi \quad (6.17a)$$

$$T_\sigma = \sqrt{3}pd\sigma \quad (6.17b)$$

$$pd\pi \approx -0,45pd\sigma \quad (6.17c)$$

Além do estado fundamental (GS, N elétrons), há três possibilidades para estados excitados: estados de nível interno (CS - *core state*, N elétrons), de remoção (RS - *removal state*, $N - 1$ elétrons) e de adição (AS - *addition state*, $N + 1$ elétrons). As transições entre o estado fundamental e estes estados excitados podem ser comparadas a resultados

experimentais de espectroscopia de fotoemissão de nível interno ($GS \rightarrow CS$), de banda de valência ($GS \rightarrow RS$) e fotoabsorção de raios X ($GS \rightarrow AS$), respectivamente. As funções de onda dos estados excitados podem ser expandidas da mesma forma como foi feito para o estado fundamental, tal que, de forma simplificada,

$$\begin{cases} |\Psi_{CS,M}\rangle &= \alpha |\underline{c}d^n:d^{n'}\rangle + \beta |\underline{c}d^{n+1}\underline{L}:d^{n'}\rangle + \gamma |\underline{c}d^n:d^{n'+1}\underline{L}\rangle + \dots \\ |\Psi_{CS,M'}\rangle &= \alpha |d^n:\underline{c}d^{n'}\rangle + \beta |d^{n+1}\underline{L}:\underline{c}d^{n'}\rangle + \gamma |d^n:\underline{c}d^{n'+1}\underline{L}\rangle + \dots \end{cases} \quad (6.18)$$

$$\begin{cases} |\Psi_{RS,M}\rangle &= \alpha |d^{n-1}:d^{n'}\rangle + \beta |d^n\underline{L}:d^{n'}\rangle + \gamma |d^{n-1}:d^{n'+1}\underline{L}\rangle + \dots \\ |\Psi_{RS,M'}\rangle &= \alpha |d^n:d^{n'-1}\rangle + \beta |d^{n+1}\underline{L}:d^{n'-1}\rangle + \gamma |d^n:d^{n'+1}\underline{L}\rangle + \dots \end{cases} \quad (6.19)$$

$$\begin{cases} |\Psi_{AS,M}\rangle &= \alpha |d^{n+1}:d^{n'}\rangle + \beta |d^{n+2}\underline{L}:d^{n'}\rangle + \gamma |d^{n+1}:d^{n'+1}\underline{L}\rangle + \dots \\ |\Psi_{AS,M'}\rangle &= \alpha |d^n:d^{n'+1}\rangle + \beta |d^{n+1}\underline{L}:d^{n'+1}\rangle + \gamma |d^n:d^{n'+2}\underline{L}\rangle + \dots \end{cases} \quad (6.20)$$

onde \underline{c} denota um buraco no nível interno. Em virtude disso, para o cálculo do espectro de nível interno foi utilizado um potencial atrativo Q_M devido à interação entre o buraco \underline{c} e os elétrons de valência d . Q foi obtido empiricamente e tem o valor de $Q_M \approx 1,25U_M$ (BOCQUET et al., 1996), onde U_M é dado pela Equação 6.14.

Os Hamiltonianos dos estados excitados e do estado fundamental são então diagonalizados exatamente. De posse do autoestado fundamental e dos m possíveis autoestados excitados, obtém-se o peso espectral $A(\omega)$ via regra de ouro de Fermi, dentro da aproximação súbita:

$$A(\omega) = \sum_m \left| \langle \Psi_{exc}^m | \hat{O} | \Psi_{GS} \rangle \right|^2 \delta[\omega - (E_{exc}^m - E_{GS})] \quad (6.21)$$

onde $|\Psi_{exc}^m\rangle$ são os estados (agora conhecidos) das Equações 6.18-6.20, $|\Psi_{GS}\rangle$ é o estado fundamental (agora conhecido) da Equação 6.13, e \hat{O} é o operador de transição relativo ao experimento em questão. No caso de espectroscopia de fotoemissão, por exemplo, o operador $\sum_{M,\nu,\sigma} (\hat{d}_{M\nu\sigma} + \hat{p}_{M\nu\sigma})$ destrói elétrons d e p de spin σ , no orbital ν do metal M , respectivamente. Para espectroscopia de nível interno, o operador é a matriz identidade já que configurações d não são alteradas. O espectro $A(\omega)$ é uma coleção de deltas de Dirac, cujas intensidades são ditadas pelas probabilidades de transição entre o estado inicial (estado fundamental) e os m possíveis estados finais (estados excitados). A partir das transições entre o estado fundamental e os estados excitados (remoção, nível interno e adição) calculados, pode-se simular os espectros medidos (fotoemissão de banda de valência, de nível interno e absorção de raios X).

6.5 Comparação com espectros experimentais

Ao comparar um espectro experimental com o cálculo de modelo de cluster, é importante saber que tipo de informações o cálculo fornece. O modelo inclui efeitos de muitos corpos explicitamente e vai além da aproximação iônica, e o tratamento explícito desses efeitos é às vezes imprescindível para explicar estruturas presentes no espectro. A

fim de ilustrar esse fato e instruir sobre a interpretação de espectros via modelo de cluster, é interessante apresentar um resultado já conhecido da literatura.

A Figura 6.6 apresenta o espectro de fotoemissão do nível interno $2p_{3/2}$ do composto NiO (MOSSANEK et al., 2011), cujo íon de Ni possui configuração iônica $3d^8$. A separação por efeito de spin-órbita no nível $2p$ desse composto é por volta de 20 eV, portanto o espectro não apresenta contribuição de Ni $2p_{1/2}$.

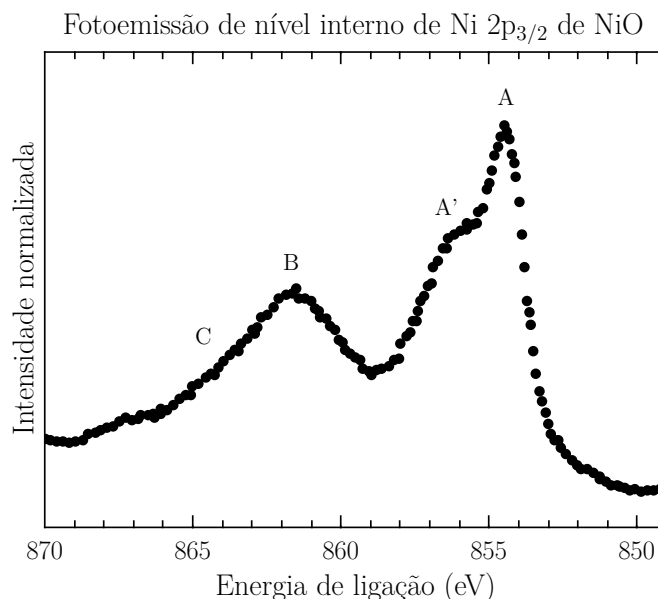


Figura 6.6 – Espectro de fotoemissão de nível interno de Ni $2p_{3/2}$ de NiO, adaptado de Mossanek et al. (2011).

Quatro estruturas estão assinaladas no espectro: A, A', B e C. No entanto, pelo teorema de Koopmans, na aproximação de orbitais congelados, o espectro deveria apresentar apenas uma estrutura proveniente dos fotoelétrons ejetados do nível de Ni $2p_{3/2}$. As estruturas adicionais provêm de efeitos de muitos corpos, e são interpretadas como sendo as diferentes formas que o sistema blinda o buraco no nível interno que foi criado, levando a diferentes estados finais, como visto no Capítulo 3. Nos dois primeiros picos (A e A'), essa blindagem foi feita por um elétron da banda de O $2p$, e é representada pela configuração $\underline{c}3d^9\bar{L}$. A origem da estrutura A' foi tema de debate por vários anos (OKU; TOKUDA; HIROKAWA, 1991; VEENENDAAL; SAWATZKY, 1993; CARLEY et al., 1999), e recentemente foi mostrado que sua origem é devido a efeitos de superfície (MOSSANEK et al., 2011). O pico B provém da blindagem por dois elétrons vindos da banda O $2p$, estado final representado pela configuração $\underline{c}3d^{10}\bar{L}^2$. Por fim, a estrutura representada por C no fim do espectro representa o estado não-blindado $\underline{c}3d^8$.

O estado fundamental do sistema não apresenta caráter puramente iônico ($3d^8$), mas também contém contribuições significativas de configurações do tipo $3d^9\bar{L}$ e $3d^{10}\bar{L}^2$. Esse tipo de resultado, aliado com a interpretação com sucesso dos espectros experimentais,

permite inferir o estado de valência do sistema, por exemplo. Vale a pena ressaltar que as estruturas do espectro só puderam ser explicadas devido aos efeitos de muitos corpos incluídos no modelo. Isso também é válido ao interpretar espectros da banda de valência ou de condução, onde esses efeitos também têm uma grande importância.

Capítulo 7

Cálculo de multipletos

No [Capítulo 6](#) foi comentado sobre a possibilidade da utilização do modelo de cluster para interpretar espectros de fotoabsorção de raios X. No entanto, o modelo não inclui efeitos de spin-órbita e não leva em conta a sobreposição entre as funções de onda do nível interno e de valência.

A inclusão desses efeitos é crucial para a descrição do espectro de absorção de raios X na borda $L_{2,3}$ de metais de transição, por exemplo, onde tanto a interação $d-d$ quanto a interação $p-d$ no metal são substanciais. Absorções desse tipo envolvem transições do tipo $p^6 d^n \rightarrow p^5 d^{n+1}$. Apesar do estado inicial ser bem definido ($p^6 d^n$), o estado final ($p^5 d^{n+1}$) é separado por efeito de multipletos atômicos em diversas configurações. O Hamiltoniano para o cálculo de multipletos atômicos é ([GROOT et al., 1990](#)):

$$\hat{H} = \hat{H}_{c.g.} + \hat{H}_{mult.} \quad (7.1)$$

onde $\hat{H}_{c.g.}$ representa os termos de energia cinética e de interação elétron-núcleo, que são iguais para todos os elétrons numa dada configuração eletrônica. Este termo define o “centro de gravidade” do multipletto. O termo $\hat{H}_{mult.}$ separa os multipletos em torno do centro de gravidade, e contém as seguintes contribuições:

$$\hat{H}_{mult} = \hat{H}_{dd} + \hat{H}_{pd} + \hat{H}_{p/d, \vec{L} \cdot \vec{S}} + \hat{H}_{cc} \quad (7.2)$$

O termo \hat{H}_{dd} contém as interações de Coulomb $d-d$, as quais são descritas por meio das integrais de Slater F_{dd}^0 , F_{dd}^2 e F_{dd}^4 ([GROOT et al., 1990](#)). De forma semelhante, o termo \hat{H}_{pd} inclui as interações de Coulomb e de troca $p-d$, descritas por integrais de Slater F_{pd}^0 , F_{pd}^2 , G_{pd}^1 e G_{pd}^3 ([GROOT et al., 1990](#)). O terceiro termo $\hat{H}_{p/d, \vec{L} \cdot \vec{S}}$ representa a interação spin-órbita do buraco p ou d , a qual é responsável pelo desdobramento da borda p em $p_{3/2}$ e $p_{1/2}$ e dos níveis d em $d_{5/2}$ e $d_{3/2}$. Por fim, o termo \hat{H}_{cc} é responsável pelo efeito do campo cristalino no qual o metal está imerso. Estes quatro últimos termos são responsáveis pela energia relativa ao centro de gravidade de cada multipletto.

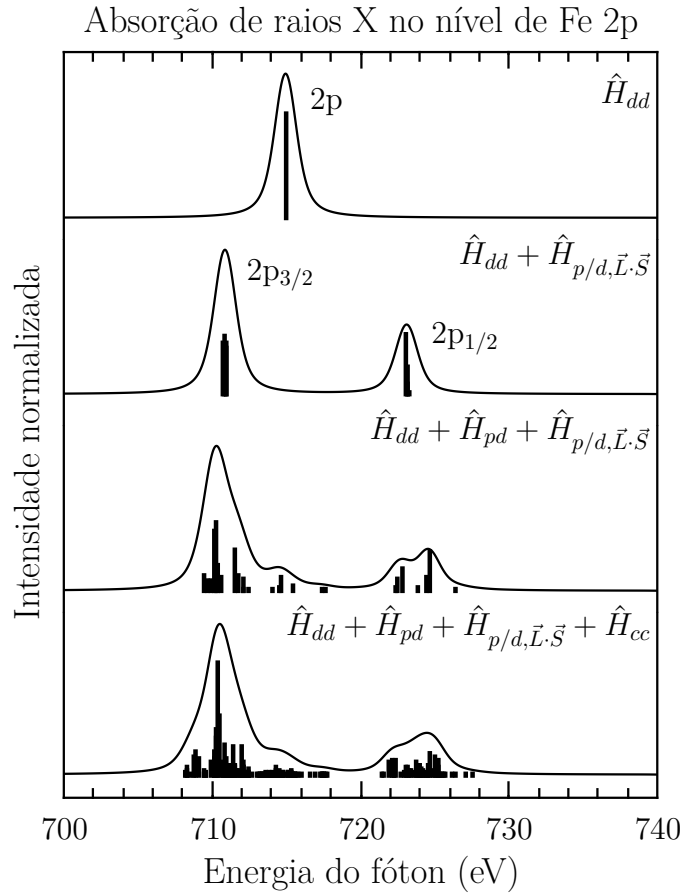


Figura 7.1 – Cálculo de multipletos para um íon de ferro de valência Fe^{3+} ($3d^5$). Cada parte do gráfico mostra o efeito de cada uma das contribuições dos termos de multipletto do Hamiltoniano. Para melhor visualização, as intensidades foram multiplicadas por 1, 2, 2 e 4, respectivamente.

A Figura 7.1 apresenta um cálculo de absorção do nível 2p de um íon de ferro Fe^{3+} , mostrando como cada contribuição de $\hat{H}_{mult.}$ afeta os estados finais. O cálculo foi realizado utilizando o programa CTM4XAS (STAVITSKI; GROOT, 2010). As integrais de Slater F^k e G^k foram reduzidas a 80% do valor original, obtido via Hartree-Fock, para acomodar efeitos de blindagem intra-atômica. As intensidades nos quatro painéis foram multiplicadas por 1, 2, 2 e 4, respectivamente, para facilitar a visualização. No primeiro painel da figura apenas o termo \hat{H}_{dd} foi considerado, apresentando apenas uma estrutura devido ao estado fundamental ser $3d^5$ *high-spin*. Ao adicionar o termo de spin-órbita $\hat{H}_{p/d, \vec{L} \cdot \vec{S}}$, o nível de Fe 2p é separado em contribuições de Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ na proporção estatística 2:1. A contribuição \hat{H}_{pd} é incluída em seguida, separando mais ainda as contribuições de cada pico. Por fim, o último painel apresenta todas as contribuições do Hamiltoniano de multipletos. O termo de campo cristalino ($10Dq = 1,2 \text{ eV}$) foi incluído, o que separou as contribuições de diferentes simetrias.

7.1 *Branching ratio* em fotoabsorção de raios X

Levando em conta explicitamente o acoplamento spin-órbita na fotoabsorção de raios X em bordas $2p$ de metais de transição, há duas transições dipolares possíveis:

$$2p^6 d^n \rightarrow 2p_j^5 d^{n+1}, \quad (7.3)$$

onde $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. A interação spin-órbita divide os estados finais em dois grupos, resultando em duas estruturas principais no espectro ($2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$), como foi visto na [Figura 7.1](#). A princípio, a relação de intensidades entre as duas estruturas deveria seguir a proporção estatística 2:1, advinda da degenerescência $2j + 1$ do nível interno. Isso dá origem ao chamado *branching ratio*, definido como

$$b.r. = \frac{I(2p_{3/2})}{[I(2p_{1/2}) + I(2p_{3/2})]}, \quad (7.4)$$

onde $I(2p_j)$ é a intensidade de cada estrutura principal. De outra forma, o *branching ratio* é a fração da probabilidade de transição dipolar total correspondente ao nível $2p_{3/2}$. No caso da proporção estatística, o *branching ratio* em espectros de absorção na borda $2p$ teria um valor de 2/3. No entanto, o valor reportado muitas vezes difere completamente do valor esperado. Para metais de transição $3d$, por exemplo, o *branching ratio* varia de 0,41 no caso do titânio para até 0,7-0,8 no manganês ([LEAPMAN; GRUNES, 1980](#); [SPARROW et al., 1984](#)).

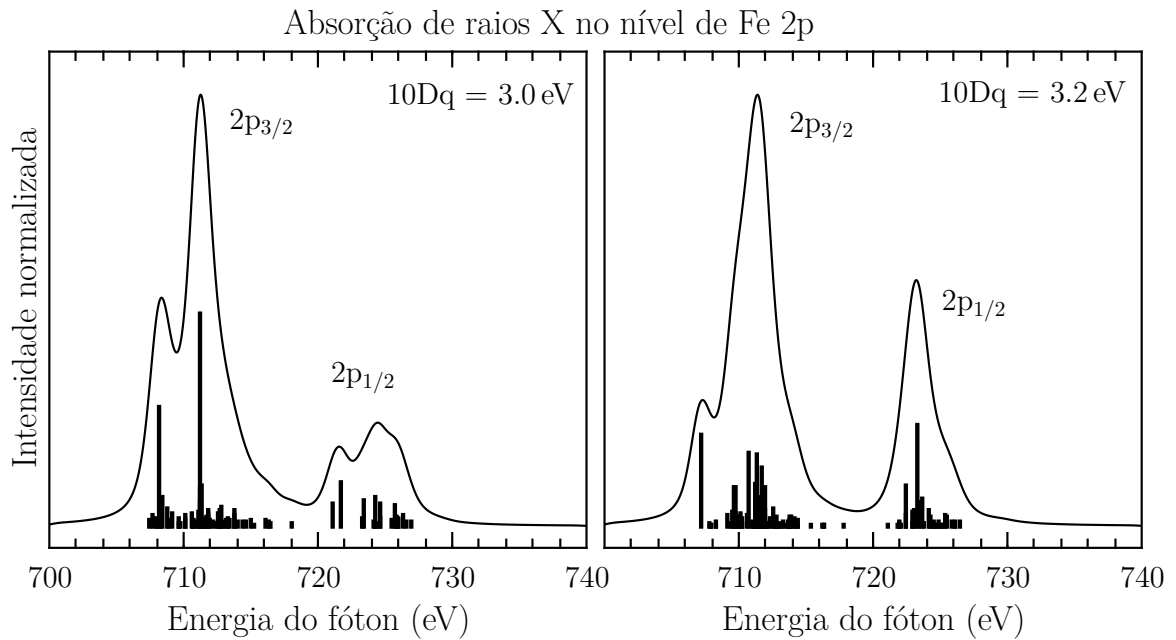


Figura 7.2 – Cálculo de multipletos para um íon Fe^{3+} supondo dois valores de desdobramento de campo cristalino $10Dq$: 3,0 e 3,2 eV. A diferença do *branching ratio* entre os dois permite inferir o estado de spin de cada configuração eletrônica.

Esse desvio tem diversas origens. Uma delas é a possível interação spin-órbita não desprezível nos estados de valência d . Devido às regras de seleção dipolares, apenas transições $2p_{1/2} \rightarrow d_{3/2}$ e $2p_{3/2} \rightarrow d_{5/2}$ são possíveis, o que torna o *branching ratio* dependente do número de estados disponíveis em cada orbital d . Entretanto, o acoplamento spin-órbita nos níveis d nem sempre é o bastante para explicar o desvio (LEAPMAN; GRUNES, 1980), pois mesmo quando o acoplamento é desprezível o *branching ratio* assume o valor estatístico de $2/3$. As outras origens são a sobreposição entre as funções de onda de nível interno e elétrons de valência, e a presença do campo cristalino. De modo geral, o *branching ratio* variará dependendo de qual interação é dominante no material (THOLE; LAAN, 1988).

Thole e Laan (1988) realizaram uma análise de todas as possibilidades de interações dominantes para metais de transição, e definiram algumas regras que permitem inferir o estado de spin do metal a partir do *branching ratio*. Resumidamente, metais em um estado *high-spin* apresentam *branching ratios* de valor relativamente alto, enquanto estados *low-spin* dão lugar à razões menores.

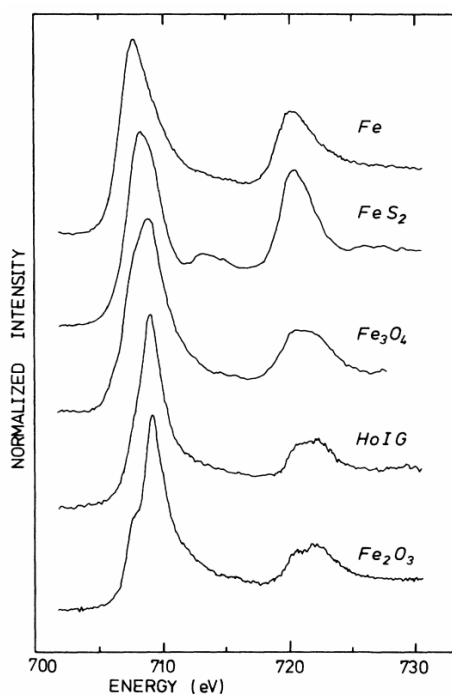


Figura 7.3 – Espectros de fotoabsorção de raios X do nível de Fe $2p$ de diversos compostos baseados em ferro. Devido à diferença entre os *branching ratios*, apenas a pirita (FeS_2) apresenta configuração *low-spin*. Retirado de Thole e Laan (1988).

No geral, os metais de transição $3d$ apresentam interação spin-órbita fraca em relação aos efeitos de campo cristalino e sobreposição de funções de onda $p-d$. Um íon de Fe^{3+} tem 5 elétrons d e, dependendo de quão forte é o desdobramento do campo cristalino ($10Dq$), pode apresentar um estado fundamental *high-spin*, seguindo a regra de Hund, ou *low-spin*. Para ilustrar essa dependência com o campo cristalino, foram realizados

cálculos de absorção do nível $2p$ de um íon de ferro Fe^{3+} com todas as contribuições do Hamiltoniano de multipletos, porém com valores diferentes de $10Dq$. Ambos podem ser vistos na [Figura 7.2](#). No primeiro caso ($10Dq = 3,0 \text{ eV}$), observa-se um *branching ratio* relativamente alto. Ao aumentar um pouco mais o parâmetro $10Dq$, o espectro calculado muda repentinamente, apresentando uma contribuição muito maior de $\text{Fe } 2p_{1/2}$, o que torna o *branching ratio* muito menor do que no caso anterior. Assim, há uma transição de spin para este valor de campo cristalino. De fato, os valores usados aqui são relativamente altos, o que indica que o íon Fe^{3+} é encontrado geralmente em um estado *high-spin*.

Outro exemplo pode ser visto na [Figura 7.3](#), onde estão dispostos fotoabsorções na borda $\text{Fe } 2p$ de diversos compostos baseados em ferro ([THOLE; LAAN, 1988](#)), como o ferro metálico (Fe), pirita (FeS_2), magnetita (Fe_3O_4), granada de ferro e hólmio ($\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As configurações dos átomos de ferro entre os compostos difere apenas no número de elétrons d , o campo cristalino e o estado de spin. Dentre eles, apenas o composto FeS_2 é *low-spin*, o que pode ser visto a partir do *branching ratio* muito menor que os outros.

Parte IV

Resultados

Esta parte apresentará os resultados experimentais e teóricos para a dupla perovskita. Em primeiro lugar, o aspecto geral da estrutura eletrônica do composto será introduzido em termos de cálculo de estrutura de bandas. Em seguida os espectros de fotoabsorção serão comparados aos cálculos de multipletos atômicos a fim de determinar os estados de oxidação dos metais de transição. Partindo deles, o modelo de cluster será empregado na interpretação dos resultados de fotoemissão de nível interno. Por fim, a contribuição dos metais de transição na banda de valência será estudada por meio de fotoemissão e fotoemissão ressonante.

Capítulo 8

Cálculo de estrutura de bandas

8.1 Dados de entrada

O cálculo de estrutura de bandas da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi realizado com o método (L)APW+lo, dentro da aproximação GGA+U para o potencial de troca e correlação. Os dados de entrada do programa são o grupo espacial, parâmetros de rede e as posições dos átomos dentro da cela unitária. Como visto no [Capítulo 2](#), a estrutura cristalina da amostra é tetragonal (I4/mmm), com parâmetros de rede $a = 5,5761 \text{ \AA}$ e $c = 7,9078 \text{ \AA}$, os quais estão em ótima concordância com a literatura ([KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998](#); [CHMAISSEM et al., 2000](#); [NIEBIESKIKWIAT; SÁNCHEZ; CANEIRO, 2000](#); [TOMIOKA et al., 2000](#)). As posições atômicas utilizadas estão na [Tabela 8.1](#). A densidade de energia de troca e correlação ϵ_{xc} que dá origem à aproximação GGA foi obtida usando a aproximação PBEsol de [Perdew et al. \(2008\)](#). A repulsão de Coulomb U e o parâmetro de troca J nos orbitais Fe 3d foram fixados em 2,0 eV e 0,9 eV, o que está de acordo com resultados conhecidos ([SAITOH et al., 2002](#)).

Tabela 8.1 – Posições atômicas ([TOMIOKA et al., 2000](#)), orbitais de valência e parâmetros de rede utilizados no cálculo de estrutura de bandas.

Átomo	Posições atômicas			Orbitais de valência	Parâmetros de rede
	x	y	z		
Sr	0,500	0,000	0,250	5s, 5p, 4d, 4f	I4/mmm
Fe	0,000	0,000	0,000	4s, 4p, 3d	
Mo	0,000	0,000	0,500	5s, 5p, 4d	
O _a	0,000	0,000	0,254	2s, 2p, 3d	a = 5,5761 Å
O _b	0,249	0,249	0,000	2s, 2p, 3d	c = 7,9078 Å

Nota: O_a e O_b denotam os átomos de oxigênio do ápice e da base dos octaedros MO₆, respectivamente.

Os orbitais considerados como orbitais de valência para cada átomo também estão

na Tabela 8.1. A autoconsistência foi atingida com um critério de convergência para energia total de 10^{-6} eV. A densidade de estados foi obtida usando um *mesh* de 10 x 10 x 10 pontos- \vec{k} na primeira zona de Brillouin.

8.2 Densidade de estados

A Figura 8.1 apresenta a densidade de estados calculada para a dupla perovskita. Apenas as contribuições das bandas de Fe 3d, Mo 4d, O 2p e Sr 4d contribuem significativamente nessa faixa de energia.

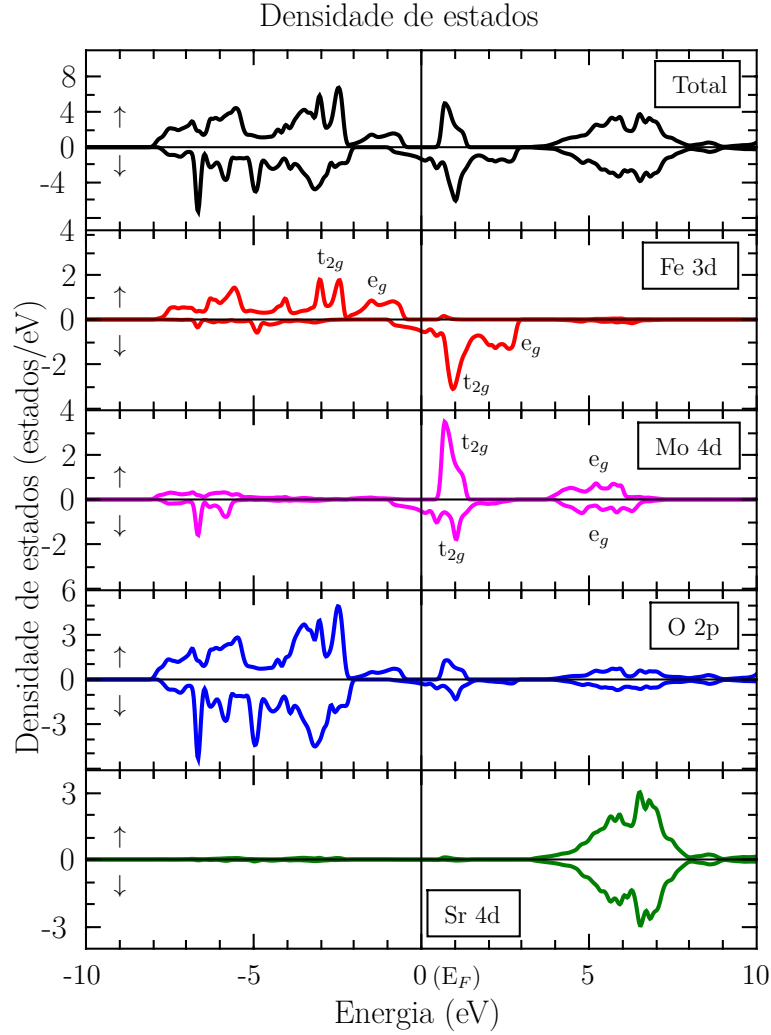


Figura 8.1 – Densidade de estados da dupla perovskita em função da energia. Apenas as bandas de Fe 3d, Mo 4d, O 2p e Sr 4d contribuem nessa faixa de energia. Todas as contribuições estão divididas em spin majoritário (spin *up*) e minoritário (spin *down*). A densidade parcial dos átomos O_a e O_b foram pesadas e somadas.

Os resultados obtidos apresentam uma ótima concordância com cálculos LDA(+U) existentes na literatura (KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998; SAITOH et al., 2002). Os estados de Fe 3d e Mo 4d são divididos em sub-bandas e_g e t_{2g} devido aos efeitos de campo cristalino. Além disso, estas sub-bandas são separadas ainda mais por efeitos de troca, dando origem às bandas majoritárias (spin *up*) e minoritárias (spin *down*). A contribuição de Sr 4d aparece a energias mais altas devido ao forte caráter iônico de suas ligações.

A sub-banda majoritária de Fe t_{2g} (e_g) aparece em torno de $-3,0$ eV ($-1,5$ eV), enquanto as sub-bandas minoritárias Fe t_{2g} (e_g) são encontradas ao redor de $1,0$ eV ($2,5$ eV). As contribuições majoritárias de Mo t_{2g} (e_g) aparecem em $1,0$ eV ($5,0$ eV), e a parte minoritária se encontra na mesma região.

O desdobramento do campo cristalino entre as sub-bandas t_{2g} e e_g é menor no caso do ferro, em torno de $1,5$ eV, do que no molibdênio, que está em torno de $4,0$ eV. O contrário acontece em relação ao desdobramento devido à troca intra-atômica. No caso do ferro, o desdobramento entre as sub-bandas *up* e *down* é da ordem de $4,0$ eV, enquanto que para o molibdênio é bem menor, em torno de $0,4$ eV. Os dois efeitos podem ser compreendidos ao considerar que os orbitais de Fe $3d$ apresentam menor extensão espacial em relação aos orbitais de Mo $4d$. Se o orbital é menor, a interação com os oxigênios (fontes do campo cristalino) diminuirá, o que é traduzido em uma diminuição no valor de $10Dq$. Por outro lado, o efeito intra-atômico de troca no orbital $3d$ será muito maior do que em orbitais $4d$.

A banda O $2p$ aparece principalmente entre $-8,0$ e $-2,0$ eV, apesar de haver caráter O $2p$ misturado com as sub-bandas t_{2g} e e_g dos metais. Em contrapartida, aparece caráter Fe $3d$ e Mo $4d$ entre $-8,0$ e $-2,0$ eV, misturado na região principal de O $2p$. Esses efeitos refletem um efeito de covalência relativamente alto entre Fe $3d$ - O $2p$ e Mo $4d$ - O $2p$. Isso também acontece nos estados desocupados. Medidas como absorção no nível de O $1s$ que mapeiam principalmente os estados desocupados de O $2p$ podem fornecer informações sobre os metais, devido a essa hibridização com os estados de Fe $3d$ e Mo $4d$.

A densidade de estados total majoritária apresenta um *gap* de energia de $-0,5$ eV a $0,5$ eV, enquanto a contribuição minoritária é contínua no nível de Fermi, o que indica que o material é semi-metálico, ou seja, a condução é polarizada por spin. Além disso, as sub-bandas majoritárias Fe t_{2g} e Fe e_g aparecem abaixo do nível de Fermi e estão completamente cheias. Por outro lado, a densidade de estados total minoritária no nível de Fermi apresenta sub-bandas Fe t_{2g} e Mo t_{2g} parcialmente preenchidas. Isso indica um alinhamento ferrimagnético entre os momentos magnéticos dos metais de transição.

O momento magnético calculado é de $4,0\mu_B$ por cela unitária, de onde $3,76\mu_B$ provém do ferro, $-0,28\mu_B$ do molibdênio e $0,52\mu_B$ dos átomos de oxigênio, além de uma contribuição praticamente nula do estrôncio. Esse arranjo corresponde, novamente, a um ordenamento ferrimagnético. Além disso, a contagem de elétrons indica $5,6$ elétrons na porção ocupada de Fe $3d$ e $2,1$ elétrons no caso de Mo $4d$. Esses valores apresentam uma boa concordância com estimativas teóricas e experimentais, que indicam uma ocupação entre $5,2$ e $5,6$ para o Fe $3d$, e $1,4$ - $2,2$ ou mais para o Mo $4d$ (MORENO et al., 2001).

Capítulo 9

Fotoabsorção de raios X

Neste capítulo serão apresentados os espectros de fotoabsorção de raios X realizados nos níveis de Fe $2p$ e Mo $2p_{3/2}$ e no nível $1s$ do oxigênio. Ainda não há um consenso na literatura quanto aos estados de valência dos metais de transição no composto. Diversas técnicas já foram utilizadas na tentativa de determiná-los, porém nenhuma foi conclusiva.

Na aproximação iônica, cada íon de estrôncio doa dois elétrons e os oxigênios recebem doze elétrons no total. Isso significa que há um deficit de oito elétrons, os quais deverão ser doados pelos metais de transição. Os estados de oxidação mais estáveis para cada metal são Fe^{3+} ($3d^5$) e Mo^{6+} ($4d^0$), porém não é claro quais configurações esses íons adotarão quando formarem o composto. Isso permite uma variedade de estados de valência possíveis, onde as configurações $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$, $\text{Fe}^{4+}\text{-Mo}^{4+}$ e $\text{Fe}^{5+}\text{-Mo}^{3+}$ estão dentre as mais prováveis. As perovskitas simples SrFeO_3 e SrMoO_3 apresentam, a princípio, íons nas configurações eletrônicas Fe^{4+} e Mo^{4+} , respectivamente. É interessante entender o que acontece com os metais de transição das perovskitas simples quando formam a perovskita dupla.

A valência do íon de Fe (Mo) será determinada a partir da comparação entre os cálculos e os espectros de fotoabsorção de raios X do nível $2p$ ($2p_{3/2}$) do metal, enquanto que a absorção do nível O $1s$ será usada para corroborar os resultados obtidos.

9.1 Fotoabsorção do nível de Fe $2p$

A [Figura 9.1](#) apresenta o espectro de absorção de raios X do nível de Fe $2p$. Devido às regras de seleção dipolares, o espectro corresponde a transições do nível Fe $2p$ para estados desocupados de Fe $3d$. As duas estruturas principais entre 709 e 718 eV e entre 720 e 728 eV correspondem aos níveis Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$, respectivamente, devido ao acoplamento spin-órbita presente no nível $2p$. A contribuição de Fe $2p_{3/2}$ apresenta três subestruturas, consistindo em um pré-pico A, o pico principal B e a estrutura C, enquanto

a contribuição de $\text{Fe } 2p_{1/2}$ apresenta uma estrutura de dois picos, marcados por D e E. O *branching ratio* no espectro de absorção foi estimado em 0,76, o que é um valor alto e indica que o íon de ferro está no regime *high-spin*.

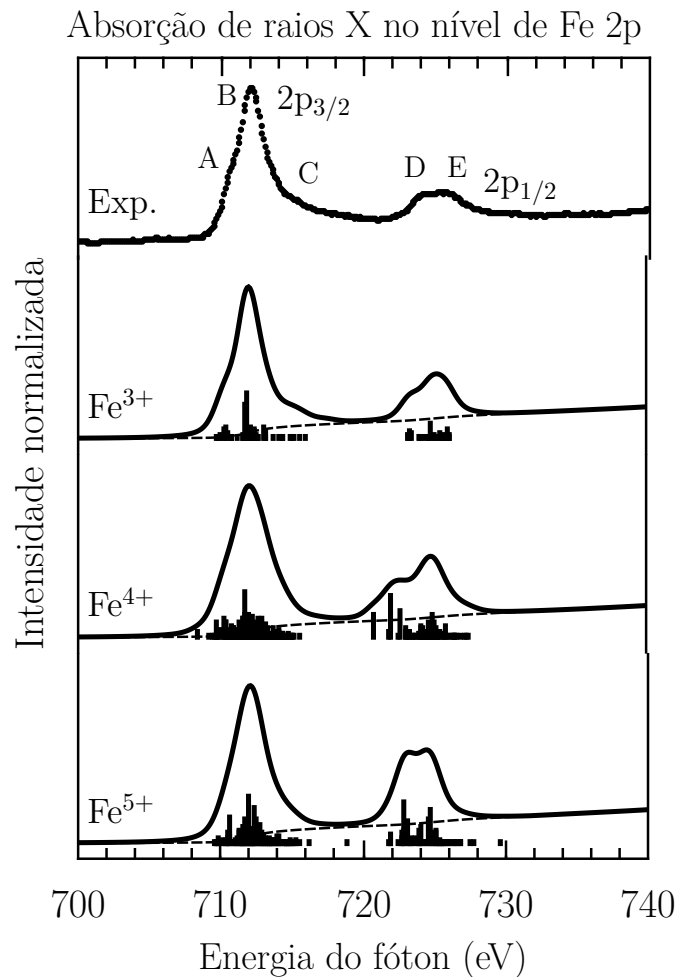


Figura 9.1 – Comparação do espectro de fotoabsorção de raios X do nível de Fe $2p$ com os cálculos de multipletos assumindo três possíveis configurações iônicas: Fe^{3+} , Fe^{4+} e Fe^{5+} . As principais estruturas do espectro são assinaladas de A a E. As curvas tracejadas correspondem ao *background* calculado a partir do experimento que foi somado aos resultados teóricos.

Além do resultado experimental, a [Figura 9.1](#) também apresenta os cálculos de multipletos atômicos realizados. Foram consideradas três possíveis aproximações iônicas para o ferro: Fe^{3+} , Fe^{4+} e Fe^{5+} . Todos os cálculos incluíram acoplamento spin-órbita nos estados do nível interno e de valência, efeitos da sobreposição das funções de onda e do campo cristalino octaédrico. Os parâmetros utilizados foram o desdobramento do campo cristalino $10Dq$ e a redução κ das integrais de Slater em relação aos seus valores *ab initio*. O mesmo $10Dq = 1,2 \text{ eV}$ foi utilizado em todos os cálculos, o qual foi estimado a partir do cálculo de estrutura de bandas apresentado anteriormente. As reduções κ utilizadas foram de 80%, 70% e 60% para os íons de Fe^{3+} , Fe^{4+} e Fe^{5+} , respectivamente, a fim de

acomodar efeitos de blindagem interatômica. Os espectros foram convolucionados com uma função Lorentziana para simular o alargamento devido ao tempo de vida do buraco e com uma função Gaussiana para simular a resolução experimental. As larguras a meia altura (KRAUSE; OLIVER, 1979) utilizadas foram iguais para todos os cálculos. Além disso, um *background* obtido a partir do espectro experimental foi somado aos cálculos, e é denotado pelas linhas tracejadas. Por fim, os três cálculos foram transladados em energia e alinhados com o pico principal do nível de Fe $2p_{3/2}$.

O cálculo para um estado fundamental iônico Fe^{3+} apresentou um excelente acordo com o experimento. As estruturas A, B e C da contribuição do nível de Fe $2p_{3/2}$ são reproduzidas tanto em relação a suas posições em energia, quanto a suas intensidades. As estruturas D e E também são reproduzidas, porém com um leve desvio na relação de intensidades. Neste caso, o *branching ratio* foi estimado em 0,74, o que representa um desvio de apenas 3% em relação ao valor determinado experimentalmente.

No caso do estado fundamental Fe^{4+} o acordo não é tão bom. A estrutura principal correspondente a contribuição de Fe $2p_{3/2}$ apresenta uma largura maior que a observada experimentalmente, apesar das estruturas A e C estarem presentes. O maior desacordo ocorre na contribuição de Fe $2p_{1/2}$ onde duas grandes intensidades aparecem em torno de 722 eV, o que não acontece no experimento. Além disso, o *branching ratio* calculado foi de 0,67, o que desvia em quase 12% do valor experimental. O mesmo acontece ao supor um estado fundamental Fe^{5+} . As estruturas A e C são reproduzidas, porém o *branching ratio* é 17% menor que o experimental.

Comparando os três resultados teóricos com o espectro experimental, conclui-se que o ferro no composto apresenta valência +3, com configuração eletrônica $3d^5$. Resta saber o estado de spin dessa configuração. Ao realizar o cálculo, a simetria O_h do problema é reduzida para a simetria C_{4h} . Isso impossibilita a análise do estado fundamental desse cálculo a fim de determinar se a configuração eletrônica é *high-* ou *low-spin*, pois ambos os estados têm a mesma degenerescência. No entanto, supondo que o estado fundamental seja *high-spin*, ao variar o parâmetro $10Dq$ haverá um valor crítico no qual a forma do espectro calculado mudará abruptamente, indicando uma transição de fase. Essa transição ocorre por volta de $10Dq = 3,2 \text{ eV}$, como visto na seção 7.1. Além disso, o *branching ratio* decresce bastante, o que indica que de fato há uma transição *high-spin* \rightarrow *low-spin*. Esse conjunto de fatores suporta fortemente um estado fundamental *high-spin* para o ferro, da forma $3d^5 t_{2g}^3 e_g^2$. Por fim, o valor relativamente alto do parâmetro $10Dq$ para a transição evidencia um forte efeito de troca intra-atômica j , que favorece o alinhamento dos spins.

9.2 Fotoabsorção do nível de Mo 2p

O mesmo tipo de comparação foi realizado no caso do molibdênio, cujo espectro de absorção do nível de Mo 2p é mostrado na [Figura 9.2](#), porém apenas a contribuição de Mo 2p_{3/2}. Essa única estrutura principal está dividida em duas subestruturas marcadas por A e B.

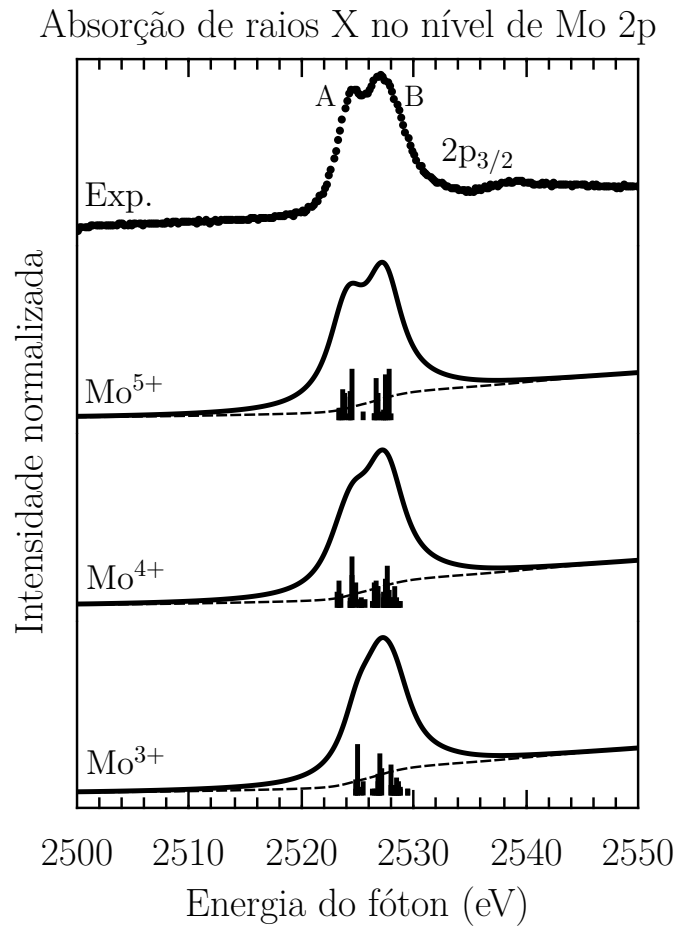


Figura 9.2 – Comparação do espectro de fotoabsorção de raios X do nível de Mo 2p com os cálculos de multipletos assumindo três possíveis configurações iônicas: Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ e Mo³⁺. Apenas a contribuição do nível de Mo 2p_{3/2} é mostrada, cujas subestruturas estão assinaladas por A e B. As curvas tracejadas correspondem ao *background* calculado a partir do experimento que foi somado ao resultado teórico.

O espectro experimental foi comparado com cálculos de multipletos atômicos supondo três possíveis configurações iônicas: Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ e Mo³⁺. Os cálculos incluíram todas as contribuições de multipletos. Os parâmetros utilizados aqui também foram o desdobramento do campo cristalino 10Dq e a redução κ das integrais de Slater em relação aos valores originais. Nesse caso, o parâmetro 10Dq foi fixado em 3,3 eV para todos os cálculos, enquanto as reduções κ utilizadas foram de 60%, 70% e 80% para as respectivas configurações Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ e Mo³⁺. Os espectros resultantes foram convolucionados com

curvas Lorentzianas e Gaussianas para levar em conta o tempo de vida do buraco e a resolução experimental, respectivamente. As larguras a meia altura (KRAUSE; OLIVER, 1979) foram iguais em todos os cálculos. O *background* experimental (curva tracejada) foi somado às curvas teóricas e, finalmente, as curvas finais foram transladadas em energia tal que seus máximos coincidissem com o máximo do espectro experimental.

Dentre as três configurações iônicas, o espectro calculado para o íon Mo^{5+} apresenta uma boa concordância com o espectro de absorção. A separação de energia entre suas duas estruturas coincide com as estruturas A e B, assim como a relação de intensidade. Os outros dois cálculos considerados não reproduzem a separação de energia e a relação de intensidade entre as estruturas.

A partir disso, conclui-se que o molibdênio no composto está em primeira aproximação na configuração iônica Mo^{5+} , com configuração eletrônica $4d^1$.

9.3 Fotoabsorção do nível de O 1s

A Figura 9.3 apresenta o espectro de absorção de raios X do nível de O 1s. As principais estruturas estão indicadas pelas letras de A a D. Como foi visto anteriormente, esta técnica mapeia os estados desocupados cujas transições sejam possíveis pela regra de seleção dipolar. Em primeira aproximação, o espectro resultante, portanto, representa os estados desocupados da banda O 2p. A parte desocupada da banda O 2p, por sua vez, apresenta uma forte hibridização com os estados desocupados Fe 3d e Mo 4d, como pode ser visto na densidade de estados da Figura 8.1: as estruturas que aparecem na densidade de estados desocupados de O 2p são espelhadas nas estruturas da parte desocupada de Fe 3d e Mo 4d.

A fim de estabelecer uma comparação entre os cálculos de multipletos atômicos e o espectro de absorção do oxigênio numa tentativa de corroborar os resultados das seções anteriores, é interessante realizar cálculos *ignorando os efeitos de multipletos*, considerando apenas transições do tipo $\cancel{d^n} \rightarrow \cancel{d^{n+1}}$ (estados finais Fe $3d^{n+1}$ e Mo $4d^{n+1}$). O resultado, apesar de ser um cálculo para os metais de transição, deverá apresentar as *mesmas estruturas* que o espectro de absorção do oxigênio. Isso é feito considerando um buraco 2p (no metal) que não interage com os estados *d*, e não possui acoplamento spin-órbita. Esse procedimento foi realizado por Olalde-Velasco et al. (2013), onde obtiveram um ótimo acordo com os espectros experimentais. Em seu artigo, Olalde-Velasco et al. (2013) denominaram esse buraco 2p como “buraco 2p sem estrutura”. O resultado de um cálculo desse tipo é o espectro de absorção no nível 2p do metal contendo a estrutura de multipletos d^{n+1} na presença desse buraco sem estrutura. É importante lembrar, entretanto, que as intensidades resultantes desse cálculo provêm de elementos de matriz de transição dipolar entre estados $2p \rightarrow 3d$ do metal, então a relação de intensidades resultante não será a

mesma do espectro de absorção, a qual está relacionada com transições do tipo $1s \rightarrow 2p$ no oxigênio.

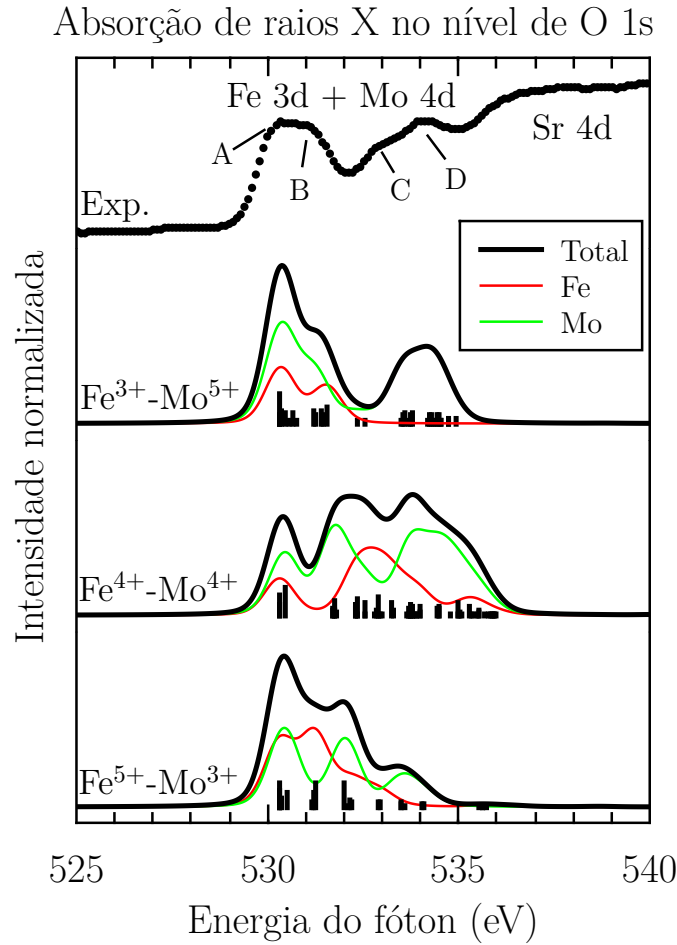


Figura 9.3 – Comparação do espectro de fotoabsorção de raios X do nível de O 1s com os cálculos de multipletos assumindo três possíveis configurações iônicas: $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$, $\text{Fe}^{4+}\text{-Mo}^{4+}$ e $\text{Fe}^{5+}\text{-Mo}^{3+}$. A fim de realizar essa comparação os cálculos foram realizados na presença de um buraco 2p não interagente e sem efeito spin-órbita, tal que os estados finais são simplesmente os multipletos d^{n+1} .

Os cálculos usando esse procedimento também são apresentados na [Figura 9.3](#). Foram considerados três possibilidades de estados fundamentais: $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$, $\text{Fe}^{4+}\text{-Mo}^{4+}$ e $\text{Fe}^{5+}\text{-Mo}^{3+}$. Foram utilizados os mesmos valores para os parâmetros de desdobramento do campo cristalino $10Dq$ (1,2 eV para o ferro e 3,3 eV para o molibdênio) e redução das integrais de Slater κ (80%-60%, 70%-70% e 60%-80%, respectivamente) dos cálculos anteriores. A diferença ocorre nas integrais de Slater F_{p-d}^k e G_{p-d}^k responsáveis pela interação eletrônica $p-d$ que são anuladas, restando apenas a integral F_{d-d}^k . O acoplamento spin-órbita no nível 2p dos metais também é desligado. Para cada combinação de íons, os espectros resultantes foram transladados tal que a primeira intensidade de cada um estivessem alinhadas, refletindo a metalicidade do composto. As contribuições de cada

íon foram então pesadas de acordo com o número de estados de adição disponíveis. Em seguida, as intensidades foram convolucionadas com funções Gaussianas para levar em conta a resolução experimental e as curvas resultantes foram combinadas linearmente e normalizadas.

A combinação $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$ mostrou um bom acordo com o espectro, apresentando as quatro estruturas A, B, C e D nas respectivas posições de energia. As relações de intensidades de fato não são reproduzidas, mas isso é esperado. Os cálculos para os outros dois possíveis estados fundamentais, $\text{Fe}^{4+}\text{-Mo}^{4+}$ e $\text{Fe}^{5+}\text{-Mo}^{3+}$, não apresentaram o mesmo número de estruturas e posições relativas na região entre 529 eV e 535 eV, onde era esperado uma concordância razoável em virtude da hibridização entre a banda O 2p e os metais de transição. Esse resultado reafirma o fato dos estados de valência dos metais de transição na dupla perovskita serem Fe^{3+} e Mo^{5+} , correspondendo a uma configuração eletrônica $d^5:d^1$.

9.4 Conclusões

Neste capítulo determinamos os estados de valência dos metais de transição a partir da interpretação de espectros de absorção de raios X por meio de cálculos de multipletos atômicos. As estruturas dos espectros só puderam ser descritas satisfatoriamente supondo estados de valência Fe^{3+} e Mo^{5+} . As configurações eletrônicas determinadas foram $3d^5$ *high-spin* para o ferro e $4d^1$ para o molibdênio. Isso pode dar origem a um momento magnético de $6\mu_B$ para cada par FeMo no caso de acoplamento ferromagnético entre eles, ou $4\mu_B$ no caso de acoplamento ferrimagnético. O momento magnético medido experimentalmente depende das condições de preparo da amostra, porém geralmente está em torno de $4\mu_B$, o que indica que o composto é, de fato, ferrimagnético.

A perovskita simples SrFeO_3 é conhecida por pertencer ao regime de transferência de carga negativa. Esse composto é ferromagnético e apresenta condutividade metálica. Na aproximação iônica, o íon de ferro está no estado de valência Fe^{4+} ($3d^4$ *high-spin*), porém cálculos de modelo de cluster e de multipletos atômicos (BOCQUET et al., 1992; ABBATE et al., 2002) indicam que o estado fundamental desse sistema é dominado pela configuração $3d^5\bar{L}$. Por outro lado, a perovskita SrMoO_3 é um paramagneto de Pauli e também apresenta condutividade metálica (HAYASHI; AOKI; NAKAMURA, 1979; ZHANG et al., 2007; ZHU et al., 2012). Na aproximação iônica, o molibdênio está no estado de valência Mo^{4+} ($3d^2$). Se a dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fosse apenas uma combinação linear das perovskitas simples, isso significaria que a estrutura eletrônica de cada uma não seria alterada, de tal forma que haveria um acoplamento ferromagnético entre os sítios de ferro (Fe^{3+} d^5) e os sítios de molibdênios continuariam não apresentando momento magnético. No entanto, como vimos, isso não é observado. A Figura 9.4 apresenta um

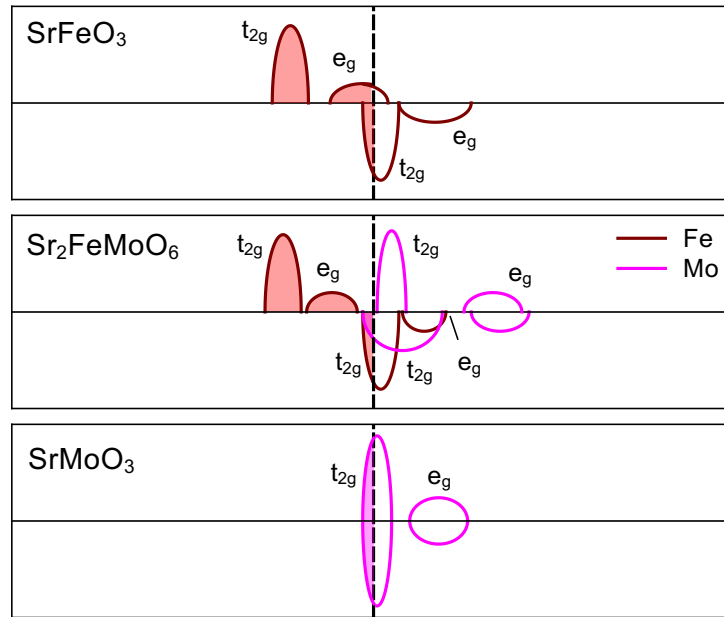


Figura 9.4 – Esquema da estrutura eletrônica das perovskitas SrFeO_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e SrMoO_3 . Apenas as contribuições esquemáticas dos metais de transição são mostradas.

esquema da estrutura eletrônica desses três compostos, indicando que a dupla perovskita *não é* uma simples combinação das perovskitas simples. Enquanto os estados de ferro não apresentam mudanças significativas, o molibdênio passa a ter um momento magnético, o qual, a princípio, foi induzido pelos sítios de ferro.

As configurações eletrônicas dos dois metais de transição, em termos de orbitais e_g e t_{2g} , podem ser definidos como $3d^5 t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^2$ para o ferro e $4d^1 t_{2g\downarrow}$ para o molibdênio. Isso permite a utilização do modelo de cluster para investigar a importância da interação entre os sítios dos metais na dupla perovskita.

Capítulo 10

Modelo de cluster

10.1 Implementação computacional

O cálculo para um único cluster MO_6 é viável computacionalmente devido ao tamanho relativamente pequeno da base (10-1000 possíveis configurações), mesmo que a expansão das funções de onda seja feita até preencher completamente os orbitais d. Para alguns casos mais simples, inclusive, é factível gerar a base à mão, computar os elementos dos Hamiltonianos e diagonalizá-los usando um pacote de álgebra linear. Por outro lado, no caso do cluster duplo, o tamanho da base cresce rapidamente mesmo com uma expansão curta da base, o que dá lugar à representações matriciais de Hamiltonianos de ordem muito alta, podendo chegar a 10^4 - 10^5 . Devido a esse problema, um programa foi desenvolvido a fim de facilitar o cálculo de todos os passos do modelo.

O programa é composto por dezenas de arquivos de código-fonte, onde num deles são inseridos os dados de entrada para o cálculo. Um exemplo pode ser visto no quadro abaixo. É possível realizar cálculos supondo um ou dois octaedros por meio da opção “pm.noc”. As configurações iniciais para cada cluster são inseridas indicando a configuração eletrônica analogamente à [Equação 6.6](#). A expansão das funções de onda é controlada pela opção “pm.L_max”, que indica o número máximo de buracos p permitidos em cada octaedro. Para algumas configurações iniciais o tamanho da base é muito grande. A fim de tornar o cálculo mais prático, é possível indicar um *cutoff* em energia para as configurações. Testes mostraram que, no geral, cortes em torno de 40 eV acima da configuração de menor energia não alteram significativamente o estado fundamental do sistema. Por fim, é possível personalizar o cálculo inserindo ou não as contribuições advindas dos parâmetros de Kanamori, os quais são calculados automaticamente para cada composto.

Em seguida à inserção dos dados de entrada, o programa gera a base de configurações do estado fundamental e dos estados excitados que forem solicitados. As matrizes dos Hamiltonianos são calculadas e guardadas em formato esparsa. Em seguida são diagonalizadas, e os operadores de transição para cada transição possível são calculados a partir da

Exemplo de como os dados de entrada são inseridos no programa.

```
% Número de clusters (1 ou 2)
pm.noc = 2;

% Tipo de cálculo: estados de remoção, nível interno ou adição
pm.tocalc = [0 1 0]; % RS CS AS

% Configurações iônicas iniciais
pm.start = { % eg/t2g up, eg/t2g down
             [1 1 1 1 1, 0 0 0 0 0], ... % cluster 1
             [0 0 0 0 0, 0 0 0 0 1]      % cluster 2
};

% Parâmetros: [cluster 1, cluster 2]
pm.D = [3.0, 4.0]; % Delta
pm.U = [7.0, 5.0]; % U
pm.pds = [1.35, 2.30]; % pds
pm.Dq = [0.12, 0.33]; % 10Dq
pm.J = [0.8, 0.2]; % J
pm.pps = [0.55, 0.55]; % pps
pm.t = 0.35; % t inter-cluster

% Número máximo de buracos máximo nos ligantes para cada octaedro
pm.L_max = [2, 3];

% Cutoff de configurações em relação às suas energias
pm.H_max = 100;

% Utilização ou não dos parâmetros
% de Kanamori
pm.kanamori = [true, false];
```

base de configurações. Uma regra de ouro de Fermi para as transições é utilizada para dar origem a uma coleção de intensidades referentes aos vários estados finais possíveis. A fim de simular os efeitos do tempo de vida do buraco de nível interno em alguns processos e da resolução experimental, as intensidades são convolucionadas utilizando o perfil Voigt, cuja expressão envolve a convolução de funções Lorentzianas e Gaussianas. As larguras a meia altura de cada alargamento são introduzidas pelo usuário, e é possível introduzir uma dependência de energia ao alargamento. Os resultados são então pré-visualizados e comparados ao espectro experimental, o qual pode ser inserido na interface de plotagem. Os dados podem ser analisados de forma relativamente fácil através de um conjunto de funções criadas para isso, possibilitando a análise do estado fundamental e dos estados excitados.

Uma interface gráfica para o programa está sendo desenvolvida em paralelo, o que facilitará ainda mais seu uso e possibilitará sua futura disponibilização para a comunidade. É também necessário um estudo sobre métodos mais eficientes de diagonalização de matrizes gigantes esparsas, a fim de diminuir o custo de tempo dos cálculos e possibilitar maiores expansões das configurações eletrônicas.

10.2 Estado fundamental

A [Tabela 10.1](#) mostra os valores dos parâmetros para cada metal utilizados no cálculo de modelo de cluster. A função de onda do estado fundamental foi expandida além da configuração iônica $d^5:d^1$, supondo alinhamento de spins ferrimagnético, como visto no [Capítulo 9](#). A expansão incluiu configurações eletrônicas apenas até $d^8\bar{L}^3:d^4\bar{L}^3$, pois além disso o tamanho das matrizes dos Hamiltonianos torna a diagonalização impraticável. O parâmetro t que possibilita a transferência de carga entre os dois octaedros foi fixado em 0,35 eV, valor que forneceu um bom acordo com os resultados experimentais. Os parâmetros Δ , U e $pd\sigma$ para o ferro seguem a tendência apresentada em [Imada, Fujimori e Tokura \(1998\)](#). Quanto ao molibdênio, esses três parâmetros foram estimados a partir

Tabela 10.1 – Valores dos parâmetros utilizados no modelo de cluster, dados em elétron-Volts.

	Δ	U	$pd\sigma$	10Dq	u	u'	j
Fe	3,0	7,0	1,35	1,2	8,78	7,18	0,8
Mo	4,0	5,0	2,30	3,3	6,34	5,13	0,2

da tendência para o íon de Cr^{3+} , um metal de transição da série $3d$, cujo átomo possui o mesmo número de elétrons que o molibdênio na banda de valência. Os parâmetros de Kanamori para o ferro, advindos das integrais de Slater F^k , foram calculados usando o programa de multipletos atômicos ([STAVITSKI; GROOT, 2010](#)). O desdobramento de campo cristalino 10Dq e interação de troca j foram estimados a partir dos cálculos de estrutura de banda. Apesar de não influenciarem significativamente em cálculos de nível interno, foram incluídos por completeza. Todos os parâmetros foram ajustados de modo a obter um melhor acordo com os espectros experimentais.

O valor da repulsão Coulombiana U estimado para óxidos de cromo é por volta de 6,0 eV. Como os orbitais $4d$ têm uma maior extensão espacial, o valor dessa repulsão tende a diminuir, o que justifica o valor usado. O íon de molibdênio é menos eletronegativo do que o cromo, o que reflete num aumento da energia de transferência de carga $p-d$, o parâmetro Δ , que é por volta de 2,5 eV para o íon de cromo. Por fim, o valor da integral de Slater-Koster $pd\sigma$ nos dois casos é parecida, em torno de 2,3 eV. Apesar dos orbitais $4d$ apresentarem uma maior interação com o octaedro de oxigênio devido à sua extensão espacial, os octaedros nas perovskitas de cromo apresentam um maior grau de distorção, o que compensa essa diferença e justifica a igualdade nos parâmetros.

A [Tabela 10.2](#) apresenta a contribuição de cada configuração no estado fundamental calculado, divididas entre contribuições parciais de cada metal de transição e a contribuição total. É notável que o ferro, apesar de apresentar $\Delta < U$, é composto majoritariamente pela contribuição iônica ([Tabela 10.2\(a\)](#)). Isso pode ser entendido ao lembrar que o

estado fundamental tem todos os estados de spin *up* ocupados. Seria vantajoso para o ferro receber mais elétrons de mesmo spin devido ao alto valor da interação de troca intra-atômica, porém isso não é mais possível. Esse fato aliado à presença de uma alta repulsão Coulombiana impede a adição de elétrons no sistema. Esse resultado também confirma que os octaedros FeO_6 não são significativamente alterados com relação a sua estrutura eletrônica e a estrutura eletrônica da perovskita simples SrFeO_3 , como discutido no capítulo anterior. Em relação ao molibdênio (Tabela 10.2(b)), o estado fundamental é dominado por efeitos de covalência *p-d*, indicado pela grande contribuição da configuração $d^2\bar{L}$.

Tabela 10.2 – Valores das ocupações das principais configurações individuais do ferro e molibdênio e totais, do estado fundamental calculado.

Ferro		Molibdênio		Total	
Configuração	Contribuição	Configuração	Contribuição	Configuração	Contribuição
d^5	74%	$d^2\bar{L}$	47%	d^5 :	$d^2\bar{L}$ 35%
$d^6\bar{L}$	24%	d^1	31%	d^5 :	d^1 23%
outras	2%	$d^3\bar{L}^2$	19%	d^5 :	$d^3\bar{L}^2$ 14%
(a) Contribuição do ferro		outras	3%	$d^6\bar{L}$:	$d^2\bar{L}$ 11%
		(b) Contribuição do molibdênio		$d^6\bar{L}$:	d^1 7,7%
				$d^6\bar{L}$:	$d^3\bar{L}^2$ 4,6%
				d^5 :	$d^4\bar{L}^3$ 1,9%
				outras	2,8%
				(c) Contribuições totais	

O valor médio do operador número $\langle \Psi_{GS} | \hat{n}_{M,d} | \Psi_{GS} \rangle$ pode ser calculado para o estado fundamental, o que indica a ocupação de elétrons nas bandas d. Essa ocupação é de 5,3 elétrons para o Fe $3d$ e 1,92 para o Mo $4d$. O alto valor da ocupação no molibdênio provém do forte caráter covalente Mo $4d$ - O $2p$. Esses resultados estão com bom acordo em relação aos obtidos com cálculo de estrutura de bandas anteriormente, e com estimativas teóricas e experimentais (MORENO et al., 2001).

Capítulo 11

Fotoemissão de raios X

Primeiramente, a fim de interpretar os resultados de fotoemissão dos níveis internos de Fe $2p$ e Mo $3p$, o modelo de cluster foi empregado. Como visto anteriormente, a inclusão de efeitos de muitos corpos é essencial para a reprodução desse tipo de espectro devido aos possíveis estados finais que o sistema pode chegar. Em seguida, o resultado da fotoemissão da banda de valência é comparado a cálculos de estrutura de bandas.

11.1 Fotoemissão do nível interno de Fe $2p$

A [Figura 11.1](#) apresenta o espectro de fotoemissão do nível de Fe $2p$. O nível de Fe $2p$ é separado nas contribuições de Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ pela interação spin-órbita. A interpretação do espectro será dada em termos dos estados finais de Fe $2p_{3/2}$, pois a mesma interpretação pode ser realizada para a outra contribuição. O pico principal se encontra em torno de 710 eV e é acompanhado por um satélite de transferência de carga, estrutura característica de sistemas no regime de transferência de carga ($\Delta < U$). Por volta de 740 eV, surge uma estrutura que é atribuída à satélite de plásmons ([BOCQUET et al., 1992](#)) que acompanham o pico principal $2p_{3/2}$. A mesma estrutura será observada no espectro de fotoemissão do nível de Mo $3p$.

O cálculo de modelo de cluster considera todas as diferentes maneiras que o sistema pode reagir ao buraco de nível interno presente no processo da fotoemissão. Os picos calculados foram convolucionados com funções Gaussianas para simular a resolução experimental e com funções Lorentzianas para levar em conta o tempo de vida do buraco. No caso desta última, a largura a meia altura usada foi gradualmente aumentada para as estruturas de mais alta energia, proporcional às suas separações em energia em relação ao pico principal. Isso é necessário para simular o menor tempo de vida do buraco a maiores energias, assim como efeitos de multipletos adicionais não incluídos no modelo ([BOCQUET et al., 1992](#)). O *background* experimental (curva tracejada) foi calculado a partir da integral do espectro experimental e então somado à curva teórica, a qual foi normalizada. Os

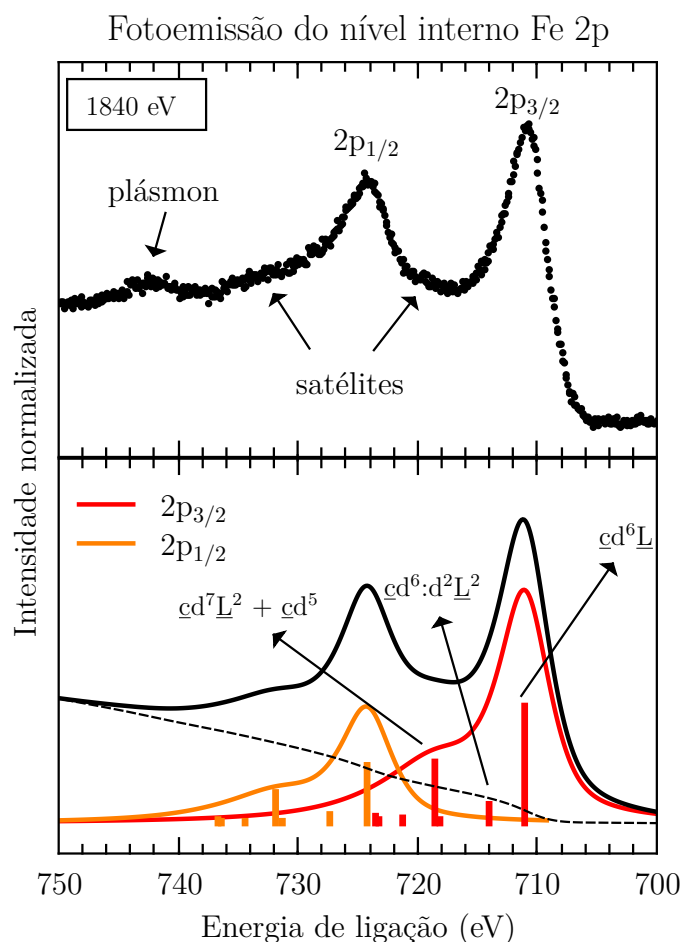


Figura 11.1 – Comparação entre o espectro de fotoemissão do nível interno de Fe $2p$ e modelo de cluster. O efeito spin-órbita divide o espectro nas contribuições Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$. As contribuições dominantes dos principais estados finais estão rotulados.

rótulos na Figura 11.1 indicam as contribuições dominantes no pico principal e no satélite. O pico principal é formado por uma configuração bem blindada ($c d^6 \underline{L}$), na qual o buraco de nível interno c é blindado por um elétron que vem do oxigênio. O fato desse estado bem blindado aparecer a menores energias indica que é energeticamente favorável blindar o buraco no nível interno, por mais que haja um custo de energia para realizar a flutuação de carga do oxigênio para o metal de transição. Por outro lado, o satélite de transferência de carga é formado por um estado fracamente blindado, com contribuições dominantes $c d^7 \underline{L}^2$ e $c d^5$. Por aparecer em energias maiores, o satélite evidencia que é energeticamente desfavorável manter o buraco de nível interno ($c d^5$) ou blindá-lo com dois elétrons vindos do oxigênio ($c d^7 \underline{L}^2$).

11.2 Fotoemissão do nível interno de Mo 3p

A Figura 11.2 mostra o espectro de fotoemissão do nível interno de Mo 3p, separado por interação spin-órbita em subníveis Mo $3p_{3/2}$ e Mo $3p_{1/2}$. Novamente, o satélite de plásmons aparece, acompanhando o pico principal ≈ 32 eV acima, a mesma separação encontrada no espectro de nível interno de Fe 2p.

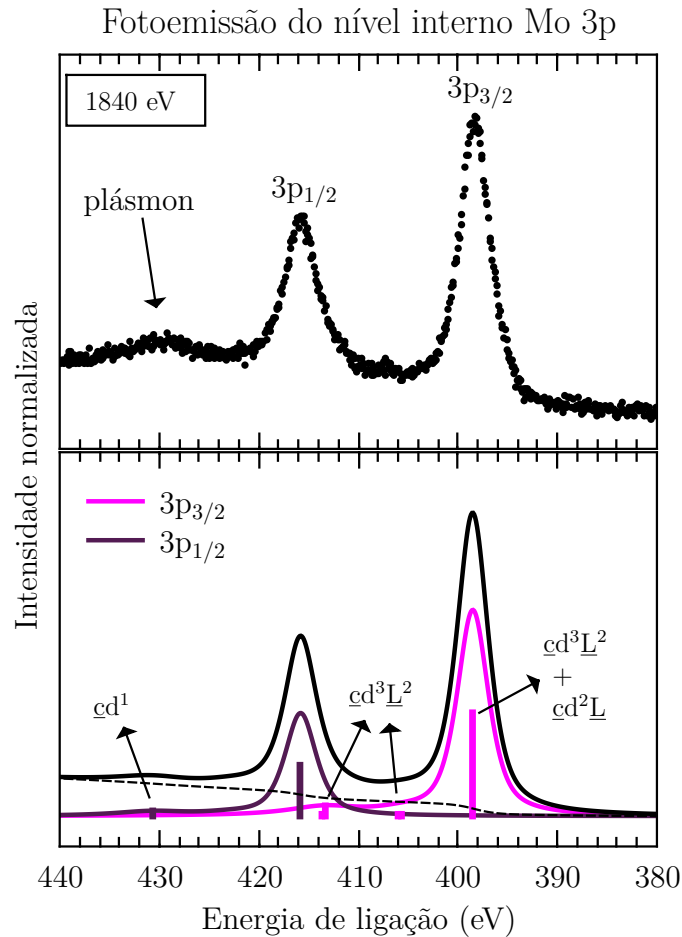


Figura 11.2 – Comparação entre o espectro de fotoemissão do nível interno de Mo 3p e modelo de cluster. O efeito spin-órbita divide o espectro nas contribuições Mo $3p_{3/2}$ e Mo $3p_{1/2}$. As contribuições dominantes dos principais estados finais estão rotulados.

O cálculo de modelo de cluster foi realizado da mesma forma que na seção anterior. É importante ressaltar que diferentes parâmetros Δ e U para o molibdênio (± 1 eV em cada) ainda descrevem o espectro com um bom acordo. No caso da comparação para o ferro, mudanças de $\pm 0,3$ eV resultaram em alterações significativas para pior no espectro calculado. É necessária a comparação dos resultados do modelo de cluster com outros tipos de espectros, a fim de reproduzi-los com um mesmo conjunto bem definido de parâmetros.

Como o estado fundamental para o molibdênio é uma mistura das configurações $d^2\bar{L}$ e d^1 , o pico principal na Figura 11.2 representa configurações bem blindadas: $cd^3\bar{L}^2$ e

$\underline{cd}^2\bar{L}$. Novamente, isso indica que a transferência de elétrons do oxigênio para o metal é energeticamente mais favorável do que manter o buraco no nível interno, sem blindá-lo. A mais altas energias o estado não-blindado \underline{cd}^1 aparece, escondido sob o satélite de plásmons.

11.3 Fotoemissão da banda de valência

O painel superior da [Figura 11.3](#) apresenta o resultado da fotoemissão da banda de valência do composto. O espectro foi tomado a uma energia de 1840 eV, o que garante uma profundidade de escape do fotoelétron de aproximadamente 35 Å ([TANUMA; POWELL; PENN, 2011](#)), o que assegura que as medidas representam as propriedades volumétricas do composto, com poucas contribuições da superfície. A presença de estados ocupados no nível de Fermi, indicado pela linha vertical tracejada, confirma o caráter metálico do composto.

Como visto anteriormente, a fotoemissão não representa o estado fundamental do sistema, mas sim um sistema de $N - 1$ elétrons. Idealmente sua interpretação deveria ser feita por meio de modelos que possibilitem o cálculo do estado de $N - 1$ elétrons e também incluam efeitos de muitos corpos. Os resultados obtidos pelo modelo de cluster, no entanto, ainda não são confiáveis devido à complexidade do cálculo, e escolheu-se omiti-los no presente momento. Assim, a densidade de estados ocupados obtido via cálculo de estrutura de bandas foi utilizada, a qual pode ser vista no painel inferior da [Figura 11.3](#). Apesar de não representar o estado de $N - 1$ elétrons, numa primeira aproximação ela pode ser comparada ao espectro, supondo que o sistema não reagiu à presença do buraco deixado pelo fotoelétron.

A densidade de estados apresenta uma concordância muito boa com resultados já conhecidos ([KOBAYASHI; KIMURA; SAWADA, 1998](#); [SAITOH et al., 2002](#)). A curva cheia foi obtida ao convolucionar a densidade de estados com funções Gaussianas, com o objetivo de simular a resolução experimental. O cálculo reproduz relativamente bem o espectro obtido, especialmente na região próxima à energia de Fermi. A estrutura presente entre 0 e 1 eV que atravessa a energia de Fermi é dominada por estados de Fe - Mo $t_{2g\downarrow}$, enquanto a contribuição de dois picos entre 1 e 2 eV é atribuída aos estados Fe $e_{g\uparrow}$. Acima dessa energia o espectro seria dominado pelos estados da banda O $2p$ fortemente misturados com estados dos metais, o que indica que a covalência é importante nesse composto. A posição de energia teórica desta contribuição, entretanto, é mais próxima do que a observada experimentalmente.

O fato de apenas estados de spin *down* contribuírem na energia de Fermi dá origem ao caráter meio-metálico no composto. Isso se deve à grande estabilidade da configuração eletrônica do ferro, onde toda contribuição de spin *up* está ocupada, indicando que a

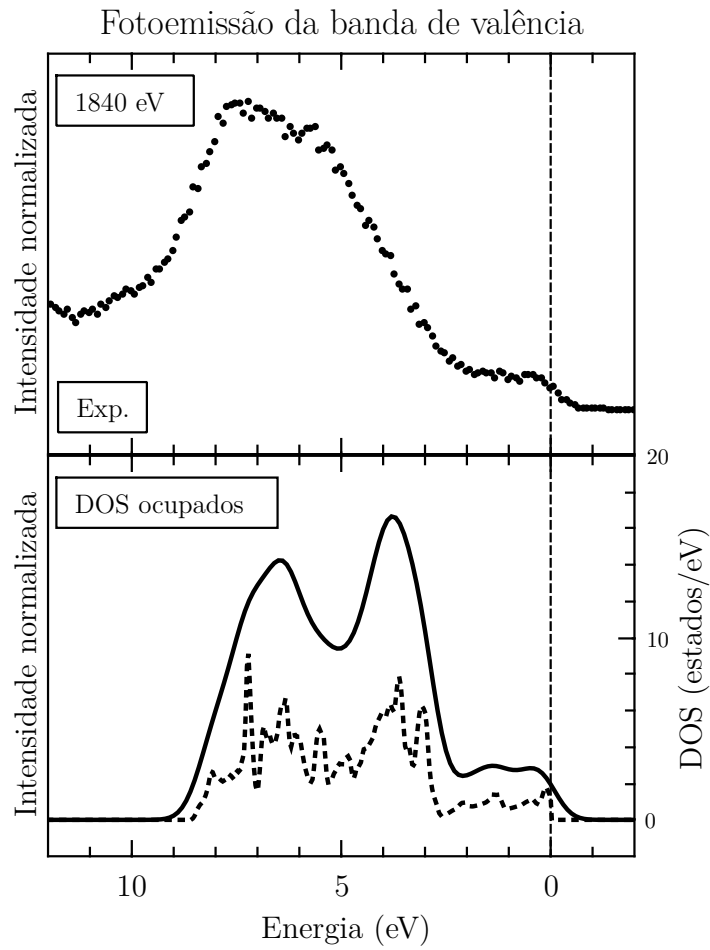


Figura 11.3 – Comparação entre o espectro de fotoemissão da banda de valência (painel superior) e a densidade de estados ocupada (painel inferior), obtido via cálculo de estrutura de bandas. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi. A curva tracejada representa a densidade de estados, enquanto a curva cheia foi obtida ao convolucionar a densidade de estados com funções Gaussianas a fim de simular a resolução experimental da fotoemissão.

interação de troca intra-atômica é muito importante na descrição da estrutura eletrônica da dupla perovskita. A disparidade presente na comparação poderia resultar disso, pois o potencial de troca e correlação usado no cálculo de estrutura de bandas é uma aproximação do caso real. Assim, é imprescindível a utilização de métodos que incluam esse efeito, assim como a correlação eletrônica, que no resultado aqui apresentado também é aproximada.

A seguir, a técnica de fotoemissão ressonante será utilizada para determinar experimentalmente a presença ou não de contribuições de estados Fe - Mo $t_{2g\downarrow}$ próximos à energia de Fermi.

Capítulo 12

Fotoemissão ressonante

A técnica de fotoemissão ressonante é muito poderosa. Ao realizar o experimento usando fótons de energia imediatamente abaixo e na borda de absorção de um elemento do composto, pode-se facilmente identificar as contribuições específicas desse elemento na banda de valência. No caso da dupla perovskita, é interessante identificar as contribuições em torno da energia de Fermi, a fim de entender seu caráter de meio-metal.

12.1 Fotoemissão ressonante do nível de Mo $2p_{3/2}$

As medidas de fotoemissão a alta energia são mostradas no painel superior da [Figura 12.1](#). O *inset* do painel superior apresenta a absorção no nível de Mo $2p_{3/2}$, com setas indicando as energias utilizadas. O espectro fora da ressonância (“*off*”) foi obtido usando fótons de energia igual a 2515 eV, cujas contribuições são devidas apenas ao processo direto da fotoemissão $2p^6 4d^n + h\nu \rightarrow 2p^6 4d^{n-1} + e^-$. Por sua vez, o espectro na condição de ressonância (“*on*”) foi medido com fótons de 2527 eV. Nesse caso, além das contribuições do processo direto, há a ocorrência do processo indireto $2p^6 4d^n + h\nu \rightarrow 2p^5 4d^{n+1} \rightarrow 2p^6 4d^{n-1} + e^-$ mediado por decaimento Auger. A interferência construtiva entre esses dois processos leva a um ganho na intensidade referente aos estados de Mo $4d$.

A diferença entre os espectros (“*on*” - “*off*”), portanto, está diretamente relacionada aos estados de Mo $4d$. Essa diferença está mostrada no painel inferior da [Figura 12.1](#). Os resultados mostram que as regiões imediatamente abaixo da energia de Fermi entre 0 e 1,0 eV e em torno de 8,0 eV apresentam caráter de Mo $4d$. A parte inferior desse painel traz a densidade de estados parcial de Mo $4d$ calculada via estrutura de bandas, e apresenta um ótimo acordo com as contribuições de molibdênio na banda de valência. O ganho presente no espectro em torno de 8,0 eV é atribuído aos estados de Mo $4d$ misturados com a banda O $2p$. Esse aumento de intensidade é relativamente grande, o que indica que o composto apresenta um caráter fortemente covalente na ligação Mo $4d$ - O $2p$. Além disso, a região em torno da energia de Fermi corresponde, segundo a densidade de estados, a estados com

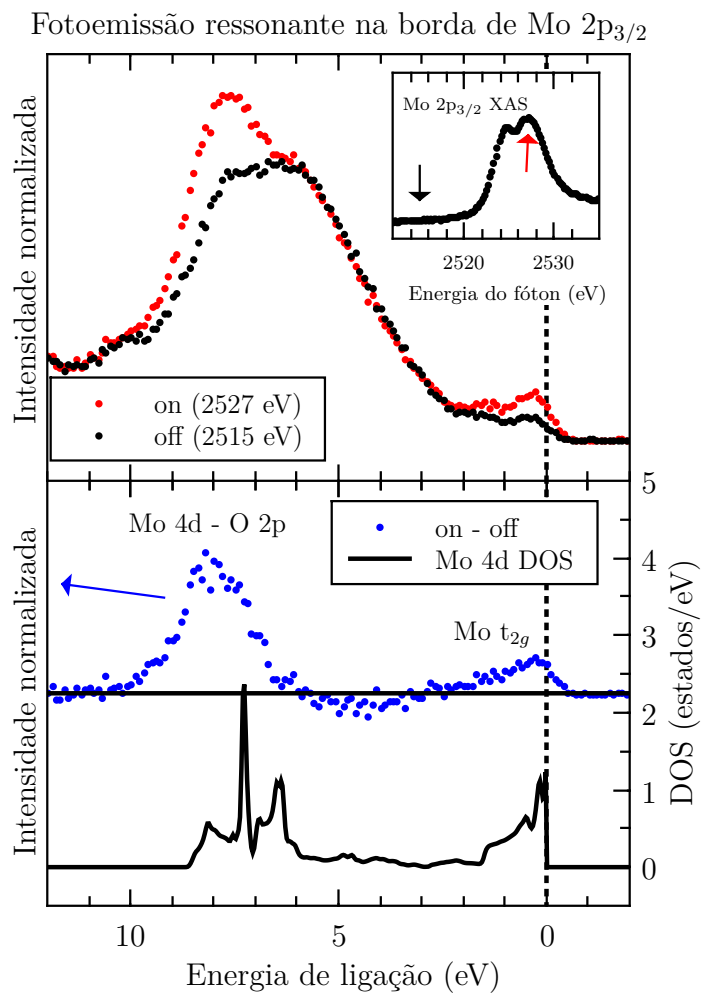


Figura 12.1 – Comparação entre a fotoemissão ressonante e densidade de estados ocupada de Mo $4d$. O *inset* indica as energias utilizadas para a fotoemissão. O painel superior apresenta os espectros fora da região de ressonância e na ressonância, enquanto o painel inferior contém a diferença entre os espectros, a qual é comparada à densidade de estados.

caráter Mo t_{2g} .

A contribuição dos estados de Mo $4d$ na dupla perovskita já foram determinadas usando o método de mínimo de Cooper (KANG et al., 2002; SAITOH et al., 2002; KIM et al., 2003; NAVARRO et al., 2004). Essa técnica se baseia na diferença da seção de choque de fotoionização para cada elemento em função da energia do fóton incidente. O mínimo na seção de choque de fotoionização para o Mo $4d$ ocorre ao utilizar fótons de energia em torno de 80 eV. Tomando espectros nessa energia e numa energia suficientemente distante, a diferença entre os resultados estaria relacionada com a contribuição dos estados de Mo $4d$. O problema é que a diferença de energia dos fótons utilizados muitas vezes é da ordem de 50%, o que é traduzido numa grande sensibilidade na seção de choque de todos os elementos do composto, tornando a medida não muito confiável. Além disso, a

profundidade de escape do fotoelétron no mínimo de Cooper é por volta de 5 Å (TANUMA; POWELL; PENN, 2011), tornando as medidas sensíveis à superfície da amostra, e não ao *bulk*. O método utilizado nesse trabalho trabalha com energias que diferem em menos de 0,5%, o que garante que as seções de choque de fotoionização não variem significativamente. Além disso, as energias utilizadas são altas e garantem uma profundidade de escape muito maior do que no mínimo de Cooper, por volta de 35 Å (TANUMA; POWELL; PENN, 2011), tornando as medidas altamente sensíveis ao composto volumétrico, com pouca contribuição da superfície.

Conclusões

Esta dissertação estudou a estrutura eletrônica da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, composto que apresenta condutividade metálica e ferrimagnetismo. Além disso, apresenta magnetorresistência de alta temperatura sob baixo campo e uma transição de fase magnética em torno de $T_C \approx 415 \text{ K}$. Desde a descoberta de suas propriedades exóticas, sua estrutura eletrônica vem sendo estudada com afinco, porém não há um consenso quanto aos estados de valência dos metais no composto e quanto a origem de sua condução elétrica polarizada em spin. A estrutura eletrônica do composto foi estudada por meio de espectroscopia de fotoemissão da banda de valência, de níveis internos e de absorção de raios X. Os resultados foram interpretados utilizando cálculos de estrutura de banda, de multipletos atômicos e de modelo de cluster.

Introduziu-se um modelo de cluster do tipo *p-d* para duplas perovskitas, onde efeitos de correlação eletrônica, de troca intra-atômica, da covalência com o oxigênio e da transferência de carga entre os metais de transição via oxigênio são incluídos. Devido à alta complexidade do cálculo, um programa foi idealizado a fim de automatizar o uso do modelo e generalizá-lo para qualquer tipo de perovskita simples ou dupla. Seu desenvolvimento ainda está em andamento, porém já possibilita obter cálculos confiáveis de espectroscopia de fotoemissão de níveis internos. Uma interface gráfica para o programa está sendo desenvolvida em paralelo, o que facilitará ainda mais seu uso e possibilitará sua futura disponibilização para a comunidade. É também necessário um estudo sobre métodos mais eficientes de diagonalização de matrizes gigantes esparsas, a fim de diminuir o custo de tempo dos cálculos e possibilitar maiores expansões das configurações eletrônicas.

A densidade de estados ocupada obtida por meio de cálculo de estrutura de bandas confirmou o caráter metálico do composto e indicou que a condução no material é polarizada em spin. Também mostrou que os efeitos de covalência do oxigênio não podem ser desprezados, denotados por uma forte hibridização entre os metais de transição e a banda de oxigênio.

A interpretação dos espectros de absorção dos níveis *2p* dos metais de transição e do nível *1s* do oxigênio possibilitou a determinação dos estados de valência do composto.

Essa interpretação foi realizada com cálculos de multipletos atômicos, os quais incluem efeitos de muitos corpos, de spin-órbita e leva em conta a muitas vezes grande sobreposição das funções de onda dos estados do nível interno e da banda de valência. Determinou-se que o estado de oxidação dos metais no composto é $\text{Fe}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$, onde o íon de ferro está em configuração de alto spin. As medidas de magnetização encontradas na literatura indicam um momento magnético ideal de $4\mu_B$, o que está de acordo com o resultado apresentado.

O conhecimento dos estados de oxidação no composto possibilitou a utilização do modelo de cluster. Determinou-se o estado fundamental do sistema e observou-se o efeito da grande covalência no composto, especialmente no caso do molibdênio. Além disso, a contagem de elétrons no estado fundamental entrou em acordo com estimativas da literatura. Por fim, os espectros de fotoemissão de nível interno dos metais de transição foram interpretados com o modelo de cluster. Esse estudo reproduziu com sucesso os espectros e revelou as diversas maneiras que o sistema reage na existência de um buraco no nível interno ao tentar (ou não) blindá-lo.

Os resultados para a fotoemissão da banda de valência foram interpretados com cálculo de estrutura de bandas. Idealmente essa comparação deveria ser feita utilizando um modelo que inclua efeitos de muitos corpos, como o modelo de cluster, porém ainda não foi possível obter resultados confiáveis para este caso. No entanto, a densidade de estados reproduziu relativamente bem as estruturas da banda de valência, indicando a existência de estados de um único spin atravessando a energia de Fermi, como dito anteriormente. Além disso, evidenciou o forte caráter covalente das ligações do oxigênio.

Por fim, as medidas de fotoemissão ressonante mostraram claramente a presença de estados de molibdênio cruzando o nível de Fermi, além de sua fortíssima covalência com o oxigênio. Além disso, a técnica de fotoemissão ressonante utilizada neste trabalho fornece resultados mais confiáveis e menos sensíveis aos estados da superfície do que as outras técnicas encontradas na literatura, tornando esse o primeiro trabalho a identificar de forma direta e confiável os estados de molibdênio na banda de valência.

Em um futuro próximo, pretende-se descrever toda a estrutura eletrônica da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ com apenas o modelo de cluster, utilizando um único conjunto de parâmetros. Para isso, o modelo será mais profundamente estudado e o programa, ainda em fase de desenvolvimento, será aperfeiçoado e generalizado para a simulação da estrutura eletrônica de qualquer tipo de perovskita.

Referências

- ABBATE, M. et al. Probing depth of soft x-ray absorption spectroscopy measured in total-electron-yield mode. *Surface and Interface Analysis*, v. 18, n. 1, p. 65–69, jan. 1992. <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.740180111>>
- ABBATE, M. et al. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *Journal of Synchrotron Radiation*, International Union of Crystallography, v. 6, n. 5, p. 964–972, set. 1999. <<http://dx.doi.org/10.1107/S0909049599008122>>
- ABBATE, M. et al. X-ray absorption of the negative charge-transfer material $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 65, n. 16, p. 165120, abr. 2002. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165120>>
- ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 12, n. 8, p. 3060–3083, out. 1975. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>>
- ANDERSON, P. Localized Magnetic States in Metals. *Physical Review*, American Physical Society, v. 124, n. 1, p. 41–53, out. 1961. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.41>>
- ANISIMOV, V.; SOLOVYEV, I.; KOROTIN, M. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, v. 48, n. 23, p. 16929, 1993. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>>
- ANISIMOV, V.; ZAAEN, J.; ANDERSEN, O. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, v. 44, n. 3, p. 943, 1991. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>>
- BALCELLS, L. et al. Cationic ordering control of magnetization in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 6, p. 781, 2001. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1346624>>
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, n. 2, p. 189–193, jun. 1986. <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01303701>>
- BESSE, M. et al. Experimental evidence of the ferrimagnetic ground state of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ probed by X-ray magnetic circular dichroism. *Europhysics Letters (EPL)*, IOP Publishing, v. 60, n. 4, p. 608–614, nov. 2002. <<http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2002-00262-4>>

BLAHA, P. et al. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Wien2k_13.1. Vienna: Vienna University of Technology, 2001. 243 p. ISBN 3950103112.

BOCQUET, A. et al. Electronic structure of $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ and related Fe perovskite oxides. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 45, n. 4, p. 1561–1570, jan. 1992. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.1561>>

BOCQUET, A. et al. Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 53, n. 3, p. 1161–1170, jan. 1996. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1161>>

BOCQUET, A. et al. Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 46, n. 7, p. 3771–3784, ago. 1992. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3771>>

BRANDOW, B. Electronic structure of Mott insulators. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 26, n. 5, p. 651–808, set. 1977. <<http://dx.doi.org/10.1080/00018737700101443>>

CARLEY, A. et al. The formation and characterisation of Ni^{3+} - an x-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium-doped $\text{Ni}(110)\text{-O}$. *Surface Science*, v. 440, n. 3, p. L868 – L874, 1999. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00872-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00872-9)>

CHMAISSEM, O. et al. Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 62, n. 21, p. 14197–14206, dez. 2000. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.14197>>

CZYZYK, M.; SAWATZKY, G. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 . *Physical Review B*, v. 49, n. 20, p. 14211, 1994. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14211>>

DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, v. 66, n. 3, p. 763, 1994. <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.66.763>>

DAVIS, L. Theory of resonant photoemission spectra of 3d transition-metal oxides and halides. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 25, n. 4, p. 2912–2915, fev. 1982. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.2912>>

ELP, J. van et al. Electronic structure of Li-doped NiO . *Physical Review B*, American Physical Society, v. 45, n. 4, p. 1612–1622, jan. 1992. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.1612>>

FUJIMORI, A.; MINAMI, F. Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 30, n. 2, p. 957–971, jul. 1984. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.30.957>>

FUJIMORI, A.; MINAMI, F.; SUGANO, S. Multielectron satellites and spin polarization in photoemission from Ni compounds. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 29, n. 9, p. 5225–5227, maio 1984. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.5225>>

- FUKUSHIMA, A. et al. Annealing Effects on Transport and Magnetic Properties of Perovskite-Type Vanadium Oxide CaVO_3 . *Journal of the Physics Society Japan*, The Physical Society of Japan, v. 63, n. 2, p. 409–412, fev. 1994. <<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.63.409>>
- GALASSO, F. S.; DOUGLAS, F. C.; KASPER, R. J. Relationship Between Magnetic Curie Points and Cell Sizes of Solid Solutions with the Ordered Perovskite Structure. *The Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 4, p. 1672, 1966. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1726907>>
- GARCÍA-LANDA, B. et al. Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Solid State Communications*, v. 110, n. 8, p. 435–438, 1999. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00079-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00079-4)>
- GROOT, F. D.; KOTANI, A. *Core level spectroscopy of solids*. [S.l.]: CRC Press, 2008. ISBN 9780849390715.
- GROOT, F. de et al. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 42, n. 9, p. 5459–5468, set. 1990. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.5459>>
- HAYASHI, S.; AOKI, R.; NAKAMURA, T. Metallic conductivity in perovskite-type compounds AMoO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) down to 2.5 K. *Materials Research Bulletin*, v. 14, n. 3, p. 409–413, 1979. <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90107-7](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(79)90107-7)>
- HERRERO-MARTÍN, J. et al. XAS Study of A_2FeMoO_6 Double Perovskite. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 2005, n. T115, p. 471, jan. 2005. <<http://dx.doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00471>>
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>>
- HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 276, n. 1365, p. 238–257, nov. 1963. <<http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>>
- HÜFNER, S. *Photoelectron Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. (Advanced Texts in Physics). ISBN 978-3-642-07520-9. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4>>
- HWANG, H.; CHEONG, S. Low-field magnetoresistance in the pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Nature*, v. 389, n. October, p. 1954–1955, 1997. <<http://dx.doi.org/10.1038/40093>>
- HWANG, H. et al. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 10, p. 2041–2044, 1996. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2041>>
- HWANG, H. Y. Enhanced Intergrain Tunneling Magnetoresistance in Half-Metallic CrO_2 Films. *Science*, v. 278, n. 5343, p. 1607–1609, nov. 1997. <<http://dx.doi.org/10.1126/science.278.5343.1607>>

- IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 70, n. 4, p. 1039–1263, out. 1998. <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>>
- JIN, S. et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science (New York, N.Y.)*, v. 264, n. 5157, p. 413–5, abr. 1994. <<http://dx.doi.org/10.1126/science.264.5157.413>>
- JONKER, G.; Van Santen, J. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 3, p. 337–349, 1950. <[http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(50\)90033-4](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(50)90033-4)>
- KANAMORI, J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. *Progress of Theoretical Physics*, v. 30, n. 3, p. 275–289, 1963. <<http://dx.doi.org/10.1143/PTP.30.275>>
- KANCHANA, V. et al. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 75, n. 22, p. 220404, jun. 2007. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.220404>>
- KANG, J.-S. et al. Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of A_2FeMoO_6 double perovskites (A=Sr, Ba). *Physical Review B*, American Physical Society, v. 66, n. 11, p. 113105, set. 2002. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.113105>>
- KIM, J. et al. Photoemission and X-ray absorption spectroscopy study of magnetoresistive double perovskite oxides. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 43, n. 3, p. 416–422, 2003. <<http://dx.doi.org/10.3938/jkps.43.416>>
- KNORR, W.; GODBY, R. W. Investigating exact density-functional theory of a model semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 639–641, Feb 1992. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.639>>
- KOBAYASHI, K.; KIMURA, T.; SAWADA, H. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, v. 395, n. October, p. 677–680, 1998. <<http://dx.doi.org/10.1038/27167>>
- KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, out. 1999. <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>>
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>>
- KRAUSE, M. O.; OLIVER, J. H. Natural widths of atomic K and L levels, $\text{K}\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 8, n. 2, p. 329, abr. 1979. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.555595>>
- KUEPPER, K. et al. Electronic and magnetic properties of highly ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Physica Status Solidi (A)*, v. 201, n. 15, p. 3252–3256, dez. 2004. <<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200405432>>

- KUEPPER, K. et al. Electronic structure of highly ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: XPS and XES studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 17, n. 27, p. 4309–4317, jul. 2005. <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/17/27/007>>
- LAAN, G. van der et al. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 23, n. 9, p. 4369–4380, maio 1981. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.4369>>
- LEAPMAN, R.; GRUNES, L. Anomalous L_3/L_2 White-Line Ratios in the 3d Transition Metals. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 45, n. 5, p. 397–401, ago. 1980. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.397>>
- LINDÉN, J. et al. Evidence for valence fluctuation of Fe in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-w}$ double perovskite. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 76, n. 20, p. 2925, maio 2000. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.126518>>
- LOA, I. et al. Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-to-Metal Transition in LaMnO_3 . *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 87, n. 12, p. 125501, ago. 2001. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.125501>>
- MAENO, Y. et al. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 372, n. 6506, p. 532–534, dez. 1994. <<http://dx.doi.org/10.1038/372532a0>>
- MARTÍNEZ, B. et al. Electronic transfer in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 12, n. 50, p. 10515–10521, dez. 2000. <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/312>>
- MATTHEISS, L. Band Structure and Fermi Surface of ReO_3 . *Physical Review*, v. 181, n. 3, p. 987, 1969. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.181.987>>
- MATTHEISS, L. Energy Bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , and KTaO_3 . *Physical Review B*, v. 6, n. 12, p. 4718, 1972. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4718>>
- MORENO, M. et al. Fe and Mo Valences in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Solid State Communications*, PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, v. 120, n. 4, p. 161–164, out. 2001. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00367-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00367-2)>
- MORENO, M. et al. Electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Physica B: Condensed Matter*, ELSEVIER SCIENCE BV, v. 320, n. 1-4, p. 43–46, jul. 2002. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00616-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00616-6)>
- MORIN, F. Electrical Properties of NiO . *Physical Review*, American Physical Society, v. 93, n. 6, p. 1199–1204, mar. 1954. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.1199>>
- MORIN, F. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Néel temperature. *Physical Review Letters*, v. 3, p. 2–4, 1959. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>>
- MOSSANEK, R. et al. Evolution of the spectral weight in the Mott-Hubbard series SrVO_3 - CaVO_3 - LaVO_3 - YVO_3 . *Physical Review B*, American Physical Society, v. 78, n. 7, p. 075103, ago. 2008. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075103>>

- MOSSANEK, R. et al. Investigation of surface and non-local screening effects in the Ni 2p core level photoemission spectra of NiO. *Chemical Physics Letters*, v. 501, n. 4-6, p. 437–441, jan. 2011. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.11.050>>
- NAVARRO, J. et al. Curie-temperature enhancement of electron-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ perovskites studied by photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 69, n. 11, p. 115101, mar. 2004. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.115101>>
- NIEBIESKIKWIAT, D.; SÁNCHEZ, R.; CANEIRO, A. High-temperature properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR. *Physical Review B*, v. 62, n. 5, p. 3340–3345, 2000. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.3340>>
- NOVÁK, P. et al. Electronic structure of the mixed valence system $(\text{YM})_2\text{BaNiO}_5$ (M=Ca,Sr). *Physical Review B*, v. 63, n. 23, p. 235114, maio 2001. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.235114>>
- OGALE, A. S. et al. Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Monte Carlo simulation study. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 4, p. 537, 1999. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.124440>>
- OKU, M.; TOKUDA, H.; HIROKAWA, K. Final states after Ni2p photoemission in the nickel-oxygen system. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 53, n. 4, p. 201 – 211, 1991. <[http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)85039-V](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(91)85039-V)>
- OLALDE-VELASCO, P. et al. Atomic multiplets at the $L_{2,3}$ edge of 3d transition metals and the ligand K edge in x-ray absorption spectroscopy of ionic systems. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 87, n. 24, p. 245136, jun. 2013. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.245136>>
- PARK, B.-G. et al. Physical properties and electronic evolution of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$). *Physical Review B*, American Physical Society, v. 79, n. 3, p. 035105, jan. 2009. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035105>>
- PATTERSON, F.; MOELLER, C.; WARD, R. Magnetic oxides of molybdenum(V) and tungsten(V) with the ordered perovskite structure. *Inorganic Chemistry*, v. 387, n. V, p. 1962–1964, 1963. <<http://dx.doi.org/10.1021/ic50005a050>>
- PEN, H. et al. Electronic structure of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ studied by high-energy spectroscopies. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 59, n. 11, p. 7422–7432, mar. 1999. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7422>>
- PERDEW, J. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 100, n. 13, p. 136406, abr. 2008. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>
- RAY, S. et al. Electronic and Magnetic Structures of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 87, n. 9, p. 097204, ago. 2001. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.097204>>

- SAITOH, T. et al. Half-metallic density of states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ due to Hund's rule coupling. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 66, n. 3, p. 035112, jul. 2002. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035112>>
- SAITOH, T. et al. Unusual electron-doping effects in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ observed by photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 72, n. 4, p. 045107, jul. 2005. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045107>>
- SANYAL, P.; DAS, H.; SAHA-DASGUPTA, T. Evidence of kinetic-energy-driven antiferromagnetism in double perovskites: A first-principles study of La-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 80, n. 22, p. 224412, dez. 2009. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.224412>>
- SARMA, D. A new class of magnetic materials: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and related compounds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 5, n. 4, p. 261–268, 2001. <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00014-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00014-6)>
- SJÖSTEDT, E.; NORDSTRÖM, L.; SINGH, D. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, v. 114, n. 1, p. 15–20, 2000. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3)>
- SLATER, J. Wave Functions in a Periodic Potential. *Physical Review*, American Physical Society, v. 51, n. 10, p. 846–851, maio 1937. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>>
- SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Physical Review*, American Physical Society, v. 94, n. 6, p. 1498–1524, jun. 1954. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.1498>>
- SPARROW, T. et al. L_3/L_2 white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chemical Physics Letters*, v. 108, n. 6, p. 547–550, 1984. <[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85051-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(84)85051-4)>
- STAVITSKI, E.; GROOT, F. M. de. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges. *Micron*, v. 41, n. 7, p. 687–694, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2010.06.005>>
- TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surface and Interface Analysis*, v. 43, n. 3, p. 689–713, mar. 2011. <<http://dx.doi.org/10.1002/sia.3522>>
- THOLE, B.; LAAN, G. van der. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 38, n. 5, p. 3158–3171, ago. 1988. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.38.3158>>
- TOMIOKA, Y. et al. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 61, n. 1, p. 422–427, jan. 2000. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.422>>
- TROLIO, A. D. et al. Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films: Growth, structure, and magnetic behavior. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 100, n. 1, p. 013907, jul. 2006. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2207522>>

- VEENENDAAL, M. A. van; SAWATZKY, G. A. Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 70, p. 2459–2462, Apr 1993. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2459>>
- VIRET, M.; MOLNÁR, S. von; COEY, J. M. D. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, v. 48, n. 2, p. 167–293, 1999. <<http://dx.doi.org/10.1080/000187399243455>>
- VOLGER, J. Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 20, n. 1, p. 49–66, 1954. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914\(54\)80015-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(54)80015-2)>
- WU, M. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 58, n. 9, p. 908–910, mar. 1987. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>>
- WU, Z.; COHEN, R. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 73, n. 23, p. 235116, jun. 2006. <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>>
- YAKOVKIN, I. N.; DOWBEN, P. A. The problem of the band gap in LDA calculations. *Surface Review and Letters*, World Scientific Publishing Company, v. 14, n. 03, p. 481–487, jun. 2007. <<http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X07009499>>
- ZHANG, S. B. et al. Mn doping-induced semiconducting behavior in the perovskite molybdates $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$). *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 102, n. 10, p. 103903, nov. 2007. <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2815663>>
- ZHU, Z.-L. et al. A comparative study of electronic structure and magnetic properties of SrCrO_3 and SrMoO_3 . *Physica B: Condensed Matter*, v. 407, n. 12, p. 1990–1994, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.126>>.

Apêndices

APÊNDICE A

Origem do 10Dq

A Teoria de Campo Cristalino permite encontrar os autoestados de energia dos orbitais d de um metal de transição, por exemplo, quando estes estão sob influência de um campo cristalino com uma dada simetria. Este campo cristalino provém dos íons ligantes ao redor do metal de transição, os quais neste caso são tratados como cargas pontuais.

A.1 Hamiltoniano

A idéia fundamental é encontrar a solução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_C + \hat{H}_{CC}. \quad (\text{A.1})$$

No termo constante \hat{H}_0 estão inclusas a energia cinética dos elétrons e suas interações com os núcleos. Como o interesse é a diferença relativa entre os níveis de energia e não suas posições absolutas, esse termo pode ser omitido. \hat{H}_C é a interação Coulombiana entre os pares de elétrons e pode ser escrita como,

$$\hat{H}_C = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{12}}. \quad (\text{A.2})$$

O termo \hat{H}_{CC} descreve a interação entre os elétrons e o campo dos ligantes que envolve o metal de transição. \hat{H}_{CC} depende fortemente da simetria do sistema. A interação spin-órbita não é incluída, pois para metais de transição ele é pequeno perante o campo dos ligantes.

A.2 Campo cristalino em O_h

Nosso interesse é entender o que acontece com os níveis de energia dos orbitais d de um metal de transição envolvido por um octaedro de ligantes, o que corresponde à simetria O_h . Vamos considerar um cristal com estrutura de perovskita AMO_3 , como mostrado na Figura A.1. O metal de transição está na posição $(0,0,0)$, enquanto os oxigênios (ligantes) estão posicionados em $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$ e $(0, 0, \pm a)$, onde a é o parâmetro de rede da estrutura. Trataremos os íons de oxigênio como se fossem cargas pontuais q_O .

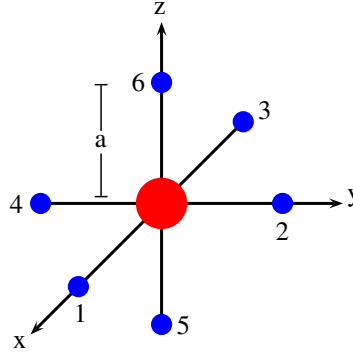


Figura A.1 – Íon de metal envolvido por cargas pontuais em simetria O_h

A contribuição dos ligantes para o potencial de um elétron é dada por

$$V_{CC}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (\text{A.3})$$

onde \vec{r} é a posição do elétron e \vec{R}_i são os vetores posição dos íons ligantes. V_{CC} pode ser tratado como uma perturbação, pois é pequeno perante às interações elétron-núcleo e elétron-elétron no metal de transição. Assim, podemos expandir a Equação A.3 em termos de polinômios de Legendre:

$$V_{CC}(\vec{r}) = Ze^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos\gamma_i) \quad (\text{A.4})$$

onde $r_{<}$ e $r_{>}$ são o menor ou maior valor entre a e r , respectivamente, e γ é o ângulo entre \vec{R}_i e \vec{r} . Devido à forte localização dos orbitais d , podemos tomar $r_{<} = r$ e $r_{>} = a$, tal que

$$V_{CC}(\vec{r}) = Ze^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{a^{k+1}} P_k(\cos\gamma_i). \quad (\text{A.5})$$

O teorema de adição de harmônicos esféricos diz que, para dois vetores unitários \hat{r} e \hat{R}_i com coordenadas (θ, ϕ) e (θ'_i, ϕ'_i) , respectivamente, temos

$$P_l(\hat{r} \cdot \hat{R}_i = \cos\gamma_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta'_i, \phi'_i) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.6})$$

Substituindo A.6 em A.5, ficamos com

$$V_{CC}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^k q_{l,m} C_m^{(l)}(\theta, \phi) \quad (\text{A.7})$$

onde

$$q_{lm} = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \frac{Ze^2}{a^{l+1}} \sum_{i=1}^6 Y_{lm}^*(\theta'_i, \phi'_i) \quad (\text{A.8})$$

e

$$C_m^{(l)} = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.9})$$

A teoria de campo cristalino também tem como suposição que a dependência angular das funções de base é hidrogenoide, o que nos permite escrever a função de onda de um elétron como

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{A.10})$$

onde $n = 0, 1, \dots$, $l = 0, 1, \dots, n-1$ e $m = -l, \dots, l$.

Agora, basta encontrar os elementos de matriz de \hat{V}_{CC} :

$$\langle \Psi_1 | \hat{V}_{CC} | \Psi_2 \rangle = \iint \Psi_{n_1 l_1 m_1 s_{1z}}^* \hat{V}_{CC} \Psi_{n_2 l_2 m_2 s_{2z}} d^3 r. \quad (\text{A.11})$$

Ao substituir A.10 e A.7 em A.11, aparecerão integrais do tipo

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{l_3 m_3}^* = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} C_{l_1 0 l_2 0}^{l_3 0} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3 m_3} \quad (\text{A.12})$$

que são diferentes de zero apenas se $m_3 = m_1 + m_2$ e $|l_1 - l_2| \leq l_3 \leq l_1 + l_2$, onde $C_{l_1 0 l_2 0}^{l_3 0}$ e $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_3 m_3}$ são coeficientes de Clebsch-Gordan. Para o caso de elétrons 3d, por exemplo, temos que $l_1 = l_2 = 2$ e $n_1 = n_2 = 3$, o que restringe l entre 0 e 4, o que reduz a expansão de V_{CC} para

$$V_{CC}(r, \theta, \phi) = \frac{Ze^2}{a} \left\{ 6C_0^{(0)} + \left(\frac{r}{a} \right)^4 \left[\frac{7}{2} C_0^{(4)} + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_{-4}^{(4)} + C_4^{(4)}) \right] \right\} \quad (\text{A.13})$$

Como $C_0^{(0)}$ é constante (pois Y_{00} é constante), esse termo aparecerá em todos os elementos diagonais. Omitiremos essa constante e trabalharemos com o potencial

$$\tilde{V}_{CC} = \frac{7Ze^2}{2a^5} r^4 \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_{-4}^{(4)} + C_4^{(4)}) \right]. \quad (\text{A.14})$$

Note que ao calcular A.11, apenas a integral angular foi resolvida. A contribuição radial fica a ser resolvida, e será denotada por $\langle r^k \rangle$. Os elementos de matriz resultantes são, portanto,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{320} | \hat{V}_{CC} | \Psi_{320} \rangle &= +6Dq \\ \langle \Psi_{32\pm 1} | \hat{V}_{CC} | \Psi_{32\pm 1} \rangle &= -4Dq \\ \langle \Psi_{32\pm 2} | \hat{V}_{CC} | \Psi_{32\pm 2} \rangle &= +Dq \\ \langle \Psi_{32\pm 2} | \hat{V}_{CC} | \Psi_{32\mp 2} \rangle &= +5Dq, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

onde

$$D = \frac{35}{4} \frac{Ze^2}{a^5} \quad (\text{A.16})$$

$$q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{3d}. \quad (\text{A.17})$$

Note que D diz respeito aos íons ligantes, enquanto q corresponde às propriedades do elétron do metal de transição. A separação entre os 5 níveis d do metal de transição sob efeito de um campo cristalino octaédrico pode ser obtida ao diagonalizar a matriz

$$\hat{H}_{CC} \doteq \begin{pmatrix} Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{pmatrix}. \quad (\text{A.18})$$

Ao diagonalizá-la, obtemos dois autovetores degenerados com energia $+6Dq$,

$$\begin{aligned} |\Psi_{320}\rangle &= |3d_{z^2}\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{322}\rangle + |\Psi_{32-2}\rangle) &= |3d_{x^2-y^2}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

e mais três autovetores degenerados com energia $-4Dq$,

$$\begin{aligned} \frac{i}{\sqrt{2}}(|\Psi_{322}\rangle - |\Psi_{32-2}\rangle) &= |3d_{xy}\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{321}\rangle - |\Psi_{32-1}\rangle) &= |3d_{xz}\rangle \\ \frac{i}{\sqrt{2}}(|\Psi_{321}\rangle + |\Psi_{32-1}\rangle) &= |3d_{yz}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

que dão origem aos orbitais e_g (duplamente degenerado) e t_{2g} (triplamente degenerado), separados por uma energia $10Dq$, pictoricamente visualizados na Figura A.2.

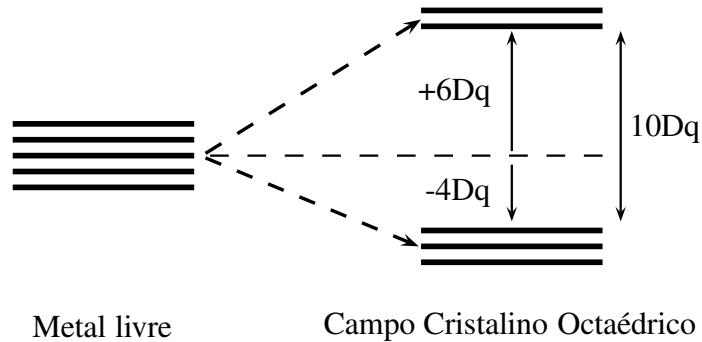


Figura A.2 – Desdobramento dos níveis d de um metal de transição sob ação de um campo cristalino octaédrico.

APÊNDICE B

Dados curriculares

B.1 Participações em eventos

1. **I Encontro de Físicos do Sul.** Curitiba, Brasil. Apresentação de pôster: Simulation of Electronic Structures of Transition Metal Oxides. (2013)
2. **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.** Águas de Lindóia, Brasil. Comunicação oral: X-ray absorption spectroscopy of the SrFeO_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and SrMoO_3 series. (2013)
3. **23ª Reunião Anual de Usuários do LNLS/CNPEM.** Campinas, Brasil. Apresentação de pôster: Resonant photoemission spectroscopy of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. (2013)
4. **2nd School on Advanced X-Ray Spectroscopy Methods.** Campinas, Brasil. (2013)
5. **XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.** Águas de Lindóia, Brasil. Apresentação de pôster: Resonant photoemission spectroscopy of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. (2012)